

Untersuchungen an ternären Katalysatorsystemen auf Metallocenbasis

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Christian Götz
aus **Aschaffenburg**

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. G. Luft
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. H.-F. Klein
Tag der Einreichung:	21. November 2000
Tag der mündlichen Prüfung:	5. Februar 2001

Darmstadt 2001

Diese Arbeit wurde im Fachbereich Chemie am Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Luft in der Zeit von Dezember 1997 bis Dezember 2000 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Luft danke ich für die interessante Themenstellung und die wissenschaftliche Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Für die Diskussionsbereitschaft und das Korrekturlesen der Arbeit möchte ich besonders Herrn Dr. A. Rau Dank sagen.

Herrn Dipl.-Ing. C. Münnich und Herrn Dipl.-Ing. C. Lastic danke ich für die vielen interessanten, witzigen und lehrreichen Stunden und vor allem für das freundschaftliche Verhältnis. Frau D. Mahr danke ich für die Polymeranalytik. Weiterhin gilt mein Dank allen Mitgliedern des Arbeitskreises für das angenehme Arbeitsklima.

Herrn Nothnagel, Herrn Neumann und Herrn Ülken danke ich für die technische Unterstützung bei dem Umbau und dem Betrieb der Versuchsanlage.

Bei Herrn Dr. S. Braun und Herrn Dipl.-Ing. K. Runzheimer möchte ich mich für viele wertvolle Diskussionen und Hilfestellungen bei der Interpretation der NMR Spektren bedanken.

Dem BMBF sowie der BASF AG danke ich für die Gewährung von Sachmitteln, durch die dieses Forschungsprojekt ermöglicht wurde.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	IV
Abbildungsverzeichnis	VIII
1 Einleitung	1
1.1 Polyethylen.....	1
1.2 Wirtschaftliche Entwicklung der Polyethylene	2
1.3 Historischer Überblick über die katalytischen Verfahren zur Polyethylen-herstellung	5
1.4 Metallocenpolymere – Einfluß des Ligandensystems.....	7
1.5 Industrielle Verfahren zur Herstellung von Polyethylen	10
1.6 Motivation und Aufgabenstellung	13
2 Theoretische Grundlagen.....	15
2.1 Physikalische Gegebenheiten der Hochdruckpolymerisation.....	15
2.2 Aktivierungsmethoden	17
2.2.1 Die Aktivierung mit Methylaluminoxan.....	18
2.2.2 Methylaluminoxanfreie Aktivatorsysteme	20
2.3 Reaktionsmechanismen	27
2.3.1 Kettenwachstumsreaktionen	27
2.3.2 Kettenabbruchsreaktionen	34
2.3.3 Kettenverzweigungsreaktionen und Doppelbindungen	36

3	Experimentelle und praktische Arbeiten	39
3.1	Eingesetzte Materialien	39
3.2	Präparative Arbeiten.....	39
3.2.1	Präparation der Proben für die NMR Untersuchungen.....	40
3.2.2	Präparation der Katalysatorsysteme für die Polymerisation	41
3.2.3	Präparation von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{FluCp})\text{ZrClBu}^i$ mit Bu^iMgCl	41
3.3	Polymerisationsversuche mit ternären Katalysatorsystemen	42
3.3.1	Versuchsaufbau	42
3.3.2	Die Versuchsdurchführung.....	45
3.4	Analysen der Polymerproben	47
3.4.1	Schmelzpunkte.....	47
3.4.2	Dichtebestimmung.....	48
3.4.3	Bestimmung der Molmassenverteilungen	48
4	NMR Untersuchungen an ternären Katalysatorsystemen.....	50
4.1	Stand der Forschung.....	50
4.2	NMR Untersuchungen am System Metallocendichlorid / TiBA.....	51
4.2.1	Einfluß des $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnisses auf $\text{Ph}_2\text{C}(\text{FluCp})\text{ZrCl}_2$ / TiBA	52
4.2.2	Einfluß des $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnisses auf Cp_2ZrCl_2 / TiBA.....	55
4.3	NMR Untersuchungen am System Metallocendichlorid / TiBA / [PhNHMe ₂][B(C ₆ F ₅) ₄]	58
4.3.1	Einfluß des $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnisses auf $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ / TiBA / [PhNHMe ₂][B(C ₆ F ₅) ₄]	58
4.3.1.1	NMR Untersuchungen an [PhNHMe ₂][B(C ₆ F ₅) ₄] / TiBA	65

4.3.1.2	Mechanismus der Bildung des aktiven Komplexes.....	68
4.3.2	Einfluß des [Al] / [Zr]-Verhältnisses auf Cp_2ZrCl_2 / TiBA / [PhNHMe ₂][B(C ₆ F ₅) ₄].....	71
5	Ternäre Katalysatorsysteme in der Hochdruckpolymerisation von Ethylen.....	77
5.1	Entwicklung ternärer metallocenhaltiger Katalysatorsysteme.....	77
5.2	Metallocenkatalysatoren in Hochdruckpolymerisationen.....	79
5.3	Motivation	81
5.4	Einfluß der Aluminiumkonzentration im Reaktor.....	81
5.4.1	Einfluß der TiBA Konzentration im Reaktor auf Produktivität und Polymereigenschaften.....	82
5.4.2	Einfluß der TEA Konzentration im Reaktor auf Produktivität und Polymereigenschaften.....	89
5.5	Auswertung der Molmassen.....	94
5.5.1	Abschätzung von Übertragungskonstanten auf das Aluminium	101
5.6	Einfluß des [Al] / [Zr]-Verhältnisses bei der Aktivierung.....	105
5.6.1	Einfluß des [Al] / [Zr]-Verhältnisses bei der Aktivierung von Cp_2ZrCl_2 / TiBA / [PhNHMe ₂][B(C ₆ F ₅) ₄]	106
5.6.2	Einfluß des [Al] / [Zr]-Verhältnisses bei der Aktivierung von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{FluCp})\text{ZrCl}_2$ / TiBA / [PhNHMe ₂][B(C ₆ F ₅) ₄].....	109
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	112
7	Anhang – NMR Daten.....	118
8	Literaturverzeichnis	123

Abkürzungsverzeichnis

[Al]	Aluminiumkonzentration [molppm]
[AlBu ⁱ ₂] ⁺	Diisobutylaluminiumkation
[Al ₄ O ₃ Me ₆]	Strukturausschnitt des Methylaluminioxans
[B]	Borkonzentration [molppm]
[B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	Tetrakis(pentafluorophenyl)boratanion
[BPh ₄] ⁻	Tetraphenylboratanion
[Bu ₃ NH][BPh ₄]	Tributylammoniumtetraphenylborat
[C*]	Konzentration aktiver Zentren [mol/l]
[Cp ⁺ ₂ Fe][BPh ₄]	Bis(1-methylcyclopentadienyl)eisen(II)tetraphenylborat
[Cp ₂ MR(L)] ⁺	basenstabilisiertes Bis(cyclopentadienyl)metallocenalkylkation
	Metall (M) = Titan (Ti), Zirkonium (Zr), Hafnium (Hf)
	Ligand (Base, Lewisäure L) = Tetrahydrofuran (THF), Diethylether (Et ₂ O), Methylphenylether (PhOMe), Trimethylphosphin (PMe ₃), Acrylnitril (CH ₃ CN), u.a.
	Alkylgruppe (R) = Methyl (Me), Ethyl (Et) oder höhere Homologe
[CPh ₃][B(C ₆ F ₅) ₄]	Trityl- oder Triphenylmethyltetrakis(pentafluorophenyl)borat
[CPh ₃][BR ₄]	Trityl- oder Triphenylmethyltetraalkylborat
[Et ₃ NH][BPh ₄]	Triethylammoniumtetraphenylborat
[Ethylen]	Ethylenkonzentration [mol/l]
[M]	Monomerkonzentration [mol/l]
[PhNHMe ₂][B(C ₆ F ₅) ₄]	<i>N,N</i> -Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
[PhNHR' ₂][BR'' ₄]	<i>N,N</i> -Dialkylaniliniumtetraalkylborat
[Zr]	Zirkoniumkonzentration [molppm]
°C	Grad Celsius
a	Reaktionsordnung bezüglich des Monomers
Å	Ångström
ABX	kennzeichnet ein bestimmtes Resonanzmuster im NMR Spektrum
Ag[BPh ₄]	Silber(I)tetraphenylborat
Ani	<i>N,N</i> -Dimethylanilin
b	Reaktionsordnung bezüglich des Aluminiums
B(C ₆ F ₅) ₃	Tris(pentafluorophenyl)boran
BF ₄ ⁻	Tetrafluoroboratanion
Bu ⁱ	Isobutyl
Bu ⁱ MgCl	Isobutylmagnesiumchlorid
c	Reaktionsordnung bezüglich des Monomers, das an der Abbruchsreaktion durch β-H-Übertragung beteiligt ist
Cat	deaktiviertes Katalysatorzentrum
Cat#	aktives Katalysatorzentrum
C _n	von Z _n unabhängiger Parameter der Schulz-Zimm Verteilung
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl

Cp'	Cyclopentadienyl basierter Ligand
Cp ₂ ZrCl ₂	Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
Cp ₂ ZrH ₂	Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdihydrid
Cp ₂ ZrMe ₂	Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl
C _s	kennzeichnet das Symmetrieelement der Spiegelebene
cm	Zentimeter
Cr	Chrom
Δ	Differenz der Verschiebung einer Resonanz im NMR
ΔH _r	Reaktionsenthalpie [J/mol]
ΔV ⁺	Aktivierungsvolumen [m ³ /mol]
ΔV _r	Reaktionsvolumen [cm ³ /mol]
D	dimensional
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
Dez.	Dezember
DM	Deutsche Mark
DSC	Differential-Scanning-Calorimetrie
E _a	Aktivierungsenergie [J/mol]
Et	Ethyl
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	Ethylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
Et(IndH) ₂ ZrCl ₂	Ethylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
Et ₃ N	Triethylamin
F	Fluor
Flu	Fluorenyl
g	Gramm
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
griech.	griechisch
Gew. %	Gewichtsprozent
η	hapto
h	Stunde
Hb	verbrücktes Hydrid
HDPE	high density polyethylene
Hf	Hafnium
Ht	endständiges (terminales) Hydrid
J	Joule
Jan.	Januar
J _{C, H}	Kopplungskonstante zwischen ¹ H und ¹³ C Atomen
k	Kilo
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [1/s] oder [1/mol/s]
k _P , k _{tr} , β, k _{trM} , k _{trA}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Monomerinsertion, der β-H-Eliminierung, der β-H-Übertragung auf das Monomer, der Übertragung der Polymerkette auf das Aluminium
K	Kelvin
K	Gleichgewichtskonstante [-]
kg	Kilogramm
L	Ligand, Lewisbase

LDPE	low density polyethylene
LLDPE	linear low density polyethylene
μ	kennzeichnet ein verbrückendes Atom
m	kennzeichnet ein Metallocenpolymer
m	Meter
m	milli
M	Mega
M	Metall
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
$\text{Me}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{MCl}_2$	Isopropylcyclopentadienylfluorenylmetallocendichlorid
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	Dimethylsilylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
mHDPE	metallocene high density polyethylene
Mio.	Millionen
M_P	Molmasse der Moleküle mit dem Polymerisationsgrad P [g/mol]
min	Minute
ml	Milliliter
mLLDPE	metallocene linear low density polyethylene
M_n	zahlenmittlere Molmasse [g/mol]
molppm	Konzentrationsangabe; Molenbruch in parts per milion
mPP	metallocene polypropylene
mVLDPE	metallocene very low density polyethylene
M_w	gewichtsmittlere Molmasse [g/mol]
n	Mol
n	Anzahl sich wiederholender Struktureinheiten innerhalb einer Kette eines Moleküls
N	Newton
$\text{Na}[\text{BPh}_4]$	Natriumtetraphenylborat
N_P	Zahl der Moleküle mit dem Polymerisationsgrad P
Ni	Nickel
NMR	nuclear magnetic resonance
NOESY	nuclear overhauser enhancement spectroscopy
p	Druck [Pa] oder [MPa]
p_c	kritischer Druck [MPa]
P	Polymerisationsgrad
P	Polymerkette
Pa	Pascal
PE	Polyethylen
PF_6^-	Hexafluorophosphatanion
Ph	Phenyl
$\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$	Diphenylmethylcyclopentadienylfluorenylzirkoniumdichlorid
PhNMe_2	N,N-Dimethylanilin
PMe_3	Trimethylphosphin
PP	Polypropylen
ppm	parts per milion

PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
Q	Polydispersität (M_w / M_n)
ρ	Dichte der Polymerfolie [g/cm^3]
ρ_l	Dichte von Isododekan [g/cm^3]
R	Alkylgruppe
R	allgemeine Gaskonstante ($8,3144 \text{ J/mol/K}$)
rac	racemisch
s	Sekunde
t	Tonne
T	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] oder [K]
T_c	kritische Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
TEA	Triethylaluminium
THF	Tetrahydrofuran
Ti	Titan
TiBA	Triisobutylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
VLDPE	very low density polyethylene
W	Polymergewicht in Luft [g]
W_1	Polymergewicht in Isododekan [g]
$w(N_p)$	Häufigkeitsverteilung des Polymerisationsgrades P
w_p	Gewichtsanteil der Moleküle mit dem Polymerisationsgrad P [g]
y_n	Parameter der Schulz-Zimm Verteilung, verknüpft den mittleren Polymerisationsgrad mit Z_n
Z_n	Parameter, beschreibt die Breite der Schulz-Zimm Verteilung
Zr	Zirkonium

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Schematisierte Darstellung unterschiedlicher Polyethylene.....	2
Abbildung 1-2:	Weltproduktion von Kunststoffen 1999.	3
Abbildung 1-3:	Aufteilung der Polyethylensorten 1998.	4
Abbildung 1-4:	Zersetzung von Diazomethan.....	5
Abbildung 1-5:	Steuerung der Taktizität von Polypropylenpolymeren durch die Katalysatorstruktur.	9
Abbildung 2-1:	Strukturvorschläge für Methylaluminoxan.....	19
Abbildung 2-2:	Aktivierung eines Metallocendichlorids mit MAO.	19
Abbildung 2-3:	Einelektronenoxidation zur Darstellung polymerisationsaktiver Metallocenkationen.	20
Abbildung 2-4:	Protolyse von Titanocendimethyl.....	21
Abbildung 2-5:	Protolyse von peralkyliertem Zirconocen und Phenylmetallierung an das Metallzentrum.....	21
Abbildung 2-6:	Protolyse von permethyliertem Zirconocen. Koordination des Anions. .	22
Abbildung 2-7:	Benzylgruppenübertragung auf das Tritylkation. ipso-Rückbindung des verbleibenden Benzylrestes zum Zentralmetall.	23
Abbildung 2-8:	Schwache Koordination des Tetrakis(pentafluorophenyl)boratanions...	24
Abbildung 2-9:	Erzeugung zwitterionischer Komplexe durch die Umsetzung von Dimethylzirconocen mit Tris(pentafluorophenyl)boran.	24
Abbildung 2-10:	Gleichgewichtsreaktion: Bildung homodinuklearer Komplexe.	25
Abbildung 2-11:	Bildung heterodinuklearer Komplexe aus einem Zirkoniumkation und Trimethylaluminium.	26
Abbildung 2-12:	Kettenaufbaumechanismus nach Breslow.	27
Abbildung 2-13:	Der Cossée-Arlman-Mechanismus	28
Abbildung 2-14:	Der Trigger-Mechanismus	30
Abbildung 2-15:	Modellvorstellung nach Olivé.....	31
Abbildung 2-16:	Der Green-Rooney-Mechanismus	32
Abbildung 2-17:	Der modifizierte Green-Rooney-Mechanismus.	33
Abbildung 2-18:	Die wichtigsten Kettenwachstums und -abbruchschritte in der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation	35
Abbildung 2-19:	Entstehung von Verzweigungen und Doppelbindungen in Ethylenhomopolymeren.....	38
Abbildung 3-1:	Fließschema der Pilotanlage zur Polymerisation von Ethylen mit Comonomeren unter hohen Drücken und Temperaturen.	44
Abbildung 3-2:	Versuchsbild einer Hochdruckpolymerisation	46
Abbildung 4-1:	Grignardreaktion zur Präparation von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^{\text{I}}$	52

Abbildung 4-2:	^1H NMR Spektren von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ (unten), $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ (Mitte) und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i + 3$ Äquivalente TiBA (oben).	53
Abbildung 4-3:	^1H NMR Spektren von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ umgesetzt mit 0, 2, 5, 10 und 50 Äquivalenten TiBA (von unten nach oben).....	53
Abbildung 4-4:	Gleichgewichtsreaktion: Alkylierung von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ mit TiBA....	54
Abbildung 4-5:	Gleichgewichtsreaktion: Bildung von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i \cdot \text{AlBu}_3^i$	54
Abbildung 4-6:	^1H NMR Spektren von Cp_2ZrCl_2 umgesetzt mit 0, 0,5, 1, 2, 5, 10 und 20 Äquivalenten TiBA (von unten nach oben).	56
Abbildung 4-7:	^1H NMR Resonanzen von $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{AlBu}_3^i]_2$ ($[\text{Al}] / [\text{Zr}] = 2$).....	56
Abbildung 4-8:	Bildung von $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{AlBu}_3^i]_2$	57
Abbildung 4-9:	Gleichgewichtsreaktion: Bildung von Isobuten aus TiBA.	57
Abbildung 4-10:	^1H NMR Spektren von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ alkyliert mit 10, 20, 50 und 100 Äquivalenten TiBA und aktiviert mit 1 Äquivalent $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (von unten nach oben).	60
Abbildung 4-11:	^1H und ^{13}C NMR Spektren von $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr}-\mu\text{-H}-\mu\text{-(C}_4\text{H}_7\text{)-AlBu}_2^i][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot \text{AlBu}_3^i$. Zuordnung der Signale.	61
Abbildung 4-12:	C, H korreliertes Spektrum von $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr}-\mu\text{-H}-\mu\text{-(C}_4\text{H}_7\text{)-AlBu}_2^i][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot \text{AlBu}_3^i$ (^1H gegen ^{13}C DEPT in ppm). Zuordnung der allylischen Resonanzen.....	62
Abbildung 4-13:	Long range C, H korreliertes Spektrum von $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr}-\mu\text{-H}-\mu\text{-(C}_4\text{H}_7\text{)-AlBu}_2^i][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot \text{AlBu}_3^i$ (^1H gegen ^{13}C NMR in ppm). Zuordnung der allylischen Resonanzen.....	63
Abbildung 4-14:	^{19}F NMR Spektrum des Boratanions $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	65
Abbildung 4-15:	Abbau von Tritylborat durch TiBA.	66
Abbildung 4-16:	^1H NMR Spektren von $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ umgesetzt mit 0, 2 und 4 Äquivalenten TiBA (von unten nach oben).	66
Abbildung 4-17:	^{19}F NMR Spektren von $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ umgesetzt mit 0, 2 und 4 Äquivalenten TiBA (von unten nach oben).	67
Abbildung 4-18:	Schema der Reaktion von TiBA mit $[\text{PhNHMe}_2]^+$	69
Abbildung 4-19:	Vorschlag zur Bildung von $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr}-\mu\text{-H}-\mu\text{-(C}_4\text{H}_7\text{)-AlBu}_2^i]^+$	70
Abbildung 4-20:	^1H NMR Spektren von Cp_2ZrCl_2 alkyliert mit 10, 20, 50 und 100 Äquivalenten TiBA und aktiviert mit 1 Äquivalent $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (von unten nach oben).	72
Abbildung 4-21:	^1H NMR Spektren von N,N-Dimethylanilin, $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und Cp_2ZrCl_2 alkyliert mit 10 und 100 Äquivalenten TiBA und aktiviert mit 1 Äquivalent $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (von unten nach oben).	73
Abbildung 4-22:	N,N-Dimethylanilin umgesetzt mit 0, 0,5, 1, und 2 Äquivalenten TiBA. Vgl. auch NMR Daten und Abbildung 7-1 im Anhang.	75
Abbildung 4-23:	Darstellung hydridischer Kationen nach Buchwald.	75
Abbildung 4-24:	Darstellung eines basenfreien Hydridkations nach Marks.	76
Abbildung 4-25:	Darstellung verbrückter, dimerer Hydridkationen nach Bochmann.....	76

Abbildung 4-26:	Butenylzirconocendihydrid.	76
Abbildung 5-1:	Schema der Präparation eines ternären Katalysatorsystems.	77
Abbildung 5-2:	Produktivität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration (TiBA) im Reaktor	83
Abbildung 5-3:	Produktivität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration (TiBA) im Reaktor.	84
Abbildung 5-4:	Reversible Deaktivierung polymerisationsaktiver Kationen.....	85
Abbildung 5-5:	Reversible Gleichgewichte: Bildung homo- und heterodinuklearer Kationen bei tiefen Temperaturen.	86
Abbildung 5-6:	Polydispersität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration (TiBA) im Reaktor.	87
Abbildung 5-7:	Polydispersität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration (TiBA) im Reaktor.	89
Abbildung 5-8:	Produktivität in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration (TEA) im Reaktor.	90
Abbildung 5-9:	Zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration (TEA) im Reaktor.	92
Abbildung 5-10:	Polydispersität und Schmelztemperatur in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration (TEA) im Reaktor.	93
Abbildung 5-11:	Molmassen- und Häufigkeitsverteilung eines Polymers mit bimodaler Molmassenverteilung.	95
Abbildung 5-12:	Molmassen- und Häufigkeitsverteilung bei sehr geringem Wachsanteil im Polymer.....	96
Abbildung 5-13:	Gemessene und berechnete Molmassenverteilung.	97
Abbildung 5-14:	Berechneter nieder- und hochmolekularer Anteil einer Polymerprobe.	98
Abbildung 5-15:	Gemessene und berechnete Häufigkeitsverteilung bei sehr geringem Wachsanteil im Polymer.	98
Abbildung 5-16:	Abhängigkeit des reziproken Polymerisationsgrades von der Aluminiumkonzentration im Reaktor.	103
Abbildung 5-17:	Produktivität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit vom [Al] / [Zr]-Verhältnis bei der Aktivierung.	107
Abbildung 5-18:	Polydispersität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit vom [Al] / [Zr]-Verhältnis bei der Aktivierung.	108
Abbildung 5-19:	Produktivität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit vom [Al] / [Zr]-Verhältnis bei der Aktivierung.	109
Abbildung 5-20:	Polydispersität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit vom [Al] / [Zr]-Verhältnis bei der Aktivierung.	110
Abbildung 7-1:	¹³ C NMR Spektren der Umsetzung von N,N-Dimethylanilin mit 0, 0,5, 1 und 2 Äquivalenten TiBA (von unten nach oben).....	121
Abbildung 7-2:	¹³ C NMR Spektren der Umsetzung von [PhNMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄] mit 0, 2 und 4 Äquivalenten TiBA (von unten nach oben).....	122

1 Einleitung

Kunststoffe sind in der heutigen Zeit allgegenwärtig. Sie haben sich aufgrund zahlreicher Vorteile gegen andere Materialien durchgesetzt oder ganz neue Märkte erschlossen [TRA-98]. Trotzdem haben sie im Zeitalter des Recycling bei der breiten Allgemeinheit einen eher negativen Charakter, was auch daran liegt, daß viele Kunststoffe kaum oder gar nicht wieder verwertbar sind. Deswegen zielt die Entwicklung der letzten Zeit darauf hin, die breite Palette an Kunststoffen auf wenige, recyclingfreundliche Kunststoffe zu reduzieren. Dies erleichtert zwar das Sammeln, Trennen und Wiederverwerten, stellt aber auch verstärkt höhere technische Anforderungen an die Polymere, da diese immer mehr Aufgaben übernehmen müssen [AUL-94].

Als ökologisch und ökonomisch sehr attraktiv haben sich die halogenfreien Polyolefine Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) erwiesen. Sie besitzen einen erdöläquivalenten Energieinhalt und werden deshalb als „schnittfestes“ Erdöl bezeichnet, das energiesparend hergestellt und verarbeitet werden kann. Durch moderne Katalysatortechnologie werden Ethylen und Propylen nahezu quantitativ in die entsprechenden Kunststoffe umgesetzt. Neben der energetischen Verwertung können sie nach Ablauf ihrer Lebenszeit einem Material-Recycling durch Cracken und / oder Hydrierung zugeführt werden, das sie wieder vollständig in Erdölfraktionen spaltet. Auch ein direktes Werkstoff-Recycling der Polyolefine ist möglich, indem die gereinigten Abfälle im Extruder aufgeschmolzen und erneut verarbeitet werden. Damit verbinden diese Kunststoffe in besonderem Maße die Forderung nach der Schonung von Ressourcen und Umwelt mit Qualität, Leistung und Anwendungsbreite [MÜL-96a].

1.1 Polyethylen

Beim Polyethylen wird - je nach Herstellungsverfahren - unterschieden zwischen **HDPE** (=high density polyethylene), **LLDPE** (=linear low density polyethylene) und **LDPE** (=low density polyethylene). Die Klassifizierung erfolgt nach der molekularen Struktur der Polymere und den daraus resultierenden Produkteigenschaften. Abbildung 1-1 zeigt eine stilisierte Darstellung der Strukturen.

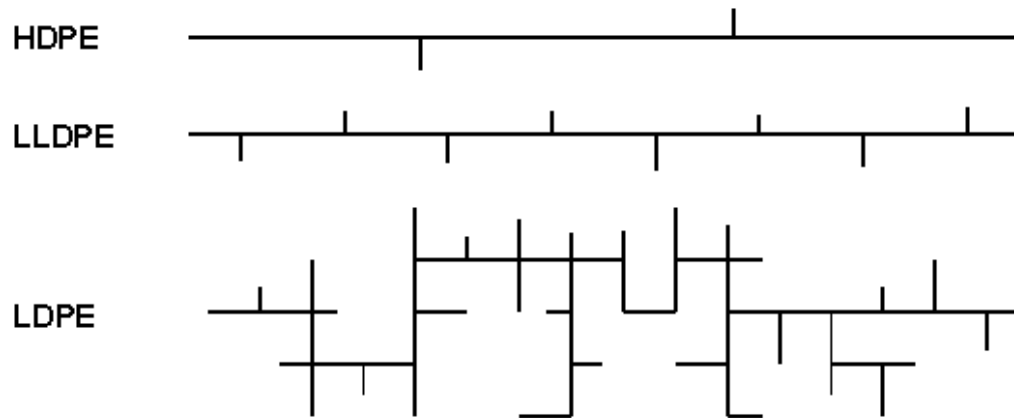


Abbildung 1-1: Schematisierte Darstellung unterschiedlicher Polyethylene.

- **HDPE:** Das Polyethylen hoher Dichte zeichnet sich durch eine lineare Struktur aus und besitzt nahezu keine Verzweigungen. Die Dichte liegt im Bereich von $0,94 - 0,97 \text{ g/cm}^3$ [MÜL-95].
- **LLDPE:** Lineares Polyethylen niederer Dichte wird durch Copolymerisation von Ethylen mit höheren α -Olefinen gewonnen, wobei die Seitenketten durch den Einbau des Comonomers entstehen. So kann die Anzahl und Länge der Seitenketten durch Konzentration und Art des Comonomers gesteuert werden. Durch die verzweigte Struktur wird die Polymerdichte abgesenkt und lässt sich zwischen $0,87$ und $0,94 \text{ g/cm}^3$ variieren. Für Produkte mit Dichten im Bereich $0,87 - 0,91 \text{ g/cm}^3$ ist die Bezeichnung **VLDPE** (very low density polyethylene) gebräuchlich [MÜL-95, MÜL-96a].
- **LDPE:** Polyethylen niederer Dichte wird im radikalischen Hochdruckprozeß gewonnen. Bei der Erzeugung führen intramolekulare Radikalübertragungsreaktionen zu kurzen Seitenketten, intermolekulare zu Langkettenverzweigungen. Es werden Polymere mit Dichten von $0,915 - 0,935 \text{ g/cm}^3$ erhalten. Diese weisen im Gegensatz zu LLDPE bis zu 30 Langkettenverzweigungen pro Tausend Methyleinheiten auf [MÜL-95].

1.2 Wirtschaftliche Entwicklung der Polyethylene

1999 wurden weltweit 168 Mio. Tonnen Kunststoffe produziert. Wie in Abbildung 1-2 zu sehen ist, machen davon Polyethylen und Polypropylen 44,5 % der ge-

samten Weltproduktion aus. Polyethylen ist mit 28,5 % vor Polypropylen mit 16 % und Polyvinylchlorid (PVC) mit 14,5 % klarer Spitzenreiter. In Deutschland wurden 1999 insgesamt 14,1 Mio. Tonnen Kunststoffe hergestellt, wovon der Hauptteil mit 2,1 Mio. Tonnen auf Polyethylen entfällt. Im Vergleich zum Vorjahr entspricht dies für Deutschland einer durchschnittlichen Steigerung von 5,6 % [SIM-00]. Diese überproportional positive Entwicklung ist seit Mitte der 90'er Jahre in ganz Westeuropa für alle Bereiche des Kunststoffmarktes spürbar [TRA-98].

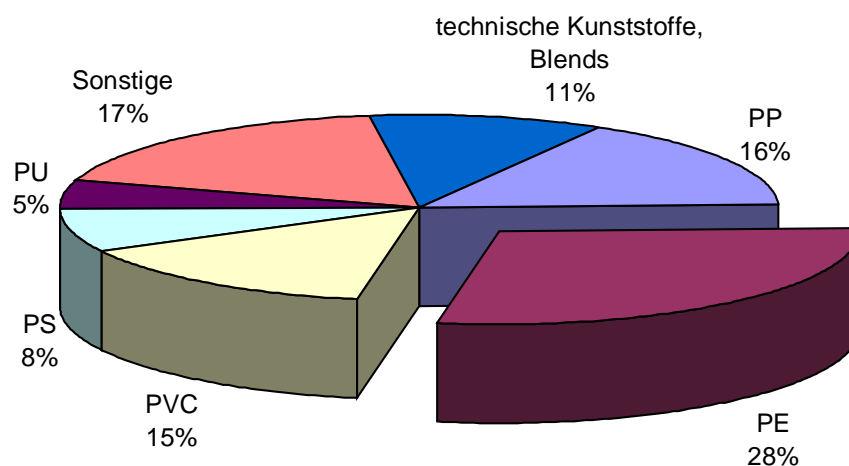


Abbildung 1-2: Weltproduktion von Kunststoffen 1999. PE = Polyethylen, PP = Polypropylen, PU = Polyurethane, PS = Polystyrol, PVC = Polyvinylchlorid [SIM-00].

Ab 1995 setzte gleichzeitig ein drastischer Preisverfall für Kunststoffe ein. Dieser Trend hat sich erst im Verlauf des Jahres 1999 umgekehrt. Die Gewinnmargen bleiben trotz dieser Entwicklung niedrig, da auch die Preise für die Rohstoffe stark zugenommen haben. In Tabelle 1-1 ist die Preisentwicklung und der aktuelle Preis für jeweils 1 kg Polyethylen und Polypropylen, sowie für die Rohstoffe Naphtha, Ethylen und Propylen aufgelistet [SIM-00, TRA-98].

Wie aus Abbildung 1-3 ersichtlich ist, machten 1998 die Polyethylene niedriger Dichte (LDPE und LLDPE) 60 % am Anteil des Polyethylens aus. Seit 1990 ist für das LDPE in Westeuropa eine durchschnittliche jährliche Steigerung der Zuwachsrates von 0,5 % festzustellen. Im Gegensatz dazu erfuhr das LLDPE eine drastische überdurchschnittliche jährliche Verbrauchssteigerung von fast 10 %.

Dieser Trend wird anhalten. Prognosen für die nächsten Jahre gehen von einer mittleren Steigerung von 6 % jährlich für das LLDPE und von 0,5 bis 1,0 % jährlich

für das LDPE aus. Die Steigerung im Bereich LLDPE ist besonders auf die mit Metallocenen hergestellten mLLDPE Produkte zurückzuführen [MÜL-99a].

Tabelle 1-1: Preisentwicklung von Standardkunststoffen in DM / kg und für Rohstoffe in DM / t. [SIM-00].

	1998		1999	
	Niedrigster Wert	Veränderung Jan.-Dez.	Stand Dez. 1999	Veränderung Jan.-Dez.
HDPE	1,29	-24,1 %	1,89	+57,9 %
LLDPE	1,21	-25,8 %	1,99	+73,0 %
LDPE	1,33	-21,5 %	2,01	+60,8 %
PP	1,06	-29,3 %	1,56	+46,9 %
Naphtha	177	-32,5 %	428	+149,1 %
Ethylen	675	-27,0 %	1076	+59,4 %
Propylen	440	-40,9 %	814	+85,0 %

Das HDPE erfuhr seit 1995 in Westeuropa eine durchschnittliche Steigerung von ca. 5 %. Die Nachfrage nach HDPE ist etwas rückläufig. Es wird eine jährliche Wachstumsrate von 3 bis 4 % für die nächsten Jahre vorausgesagt [BEE-99].

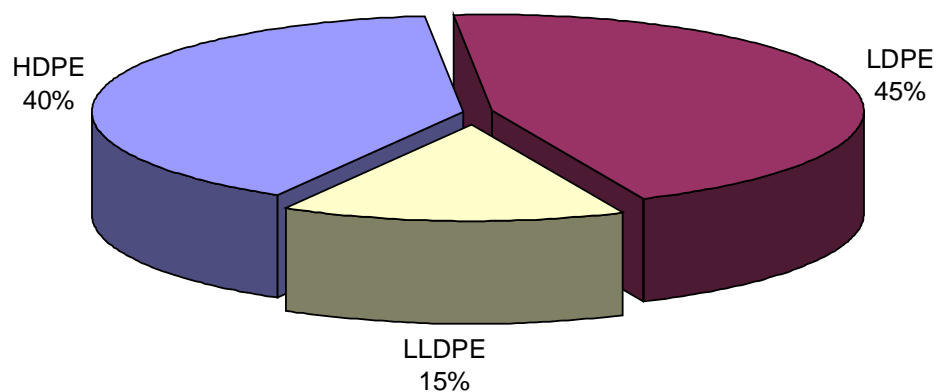


Abbildung 1-3: Aufteilung der Polyethylensorten 1998.

1.3 Historischer Überblick über die katalytischen Verfahren zur Polyethylenherstellung

Die Geschichte des Polyethylens beginnt Anfang des 20. Jahrhunderts, als erstmals durch Zersetzung von Diazomethan kristallines Polymethylen durch Pechmann sowie Bamberger und Tschirner hergestellt wurde (Abbildung 1-4). Dieses Verfahren war für die industrielle Produktion wenig geeignet [MÜL-95].



Abbildung 1-4: Zersetzung von Diazomethan.

Die erste großtechnische Herstellung von Polyethylen gelang Mitte der 30'er Jahre dem englischen Konzern ICI. Dabei entsteht in einem radikalischen Prozeß bei Drücken über 1000 bar und Temperaturen zwischen 130 und 300 °C sowie Zusatz von Radikalstartern LDPE. Dieses Verfahren wird noch heute mit verbesserten Radikalstartern unter optimierten Reaktionsbedingungen angewendet [AUL-94, MÜL-93, MÜL-95, ULL-98].

1953 entdeckte Ziegler mit dem System Titan-tetrachlorid (TiCl_4) / Diethylaluminiumchlorid (AlEt_2Cl) einen Katalysator, um bei Normaldruck und Raumtemperatur Ethylen zu HDPE zu polymerisieren [ZIE-53, ZIE-55]. Ein Jahr später konnte Natta zeigen, daß mit Hilfe von Systemen aus Übergangsmetallhalogeniden der IV und V Nebengruppe und Hauptgruppenmetallalkylen der II und III Hauptgruppe des Periodensystems auch stereoselektive Polymerisationen mit prochiralen Monomeren wie Propylen möglich sind [NAT-55]. Diese Systeme tragen heute den Namen *Ziegler-Natta-Katalysatoren*. Durch Einsatz geeigneter Trägermaterialien – vorwiegend Titan- und Magnesiumchlorid – sind hohe Konzentrationen an aktiven Zentren auf der Oberfläche des Trägers realisierbar, so daß Produktivitäten bis zu 1 Tonne Polymer pro Gramm Übergangsmetall erreicht werden [MÜL-96b].

In den frühen 50'er Jahren wurden parallel Katalysatoren von den Firmen Phillips und Standard Oil entwickelt. Phillips verwendete Chromoxid auf Aluminiumoxid-Siliziumdioxidträgern, Standard Oil kurzfristig einen Katalysator auf Molybdänoxidbasis. Diese Katalysatoren erforderten keine weitere Aktivierung mit Hauptgruppenmetallalkylen. Der Hauptteil der katalytisch aktiven Zentren ist auf dem Träger

für die Polymerisation zugänglich, was die Ursache der hohen Aktivitäten der sogenannten *Phillips-Katalysatoren* ist [MÜL-95].

Die neueste Generation der Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation bilden die *Metallocenkatalysatoren*, die erstmals 1991 für die Produktion von LLDPE im Hochdruck eingesetzt wurden [MÜL-96b].

Schon 1957 wurden von Natta und Breslow erstmals lösliche, homogene Metallocenkatalysatoren zur Polymerisation von Ethylen eingesetzt [BRE-57, BRE-59, NAT-57]. Die Katalysatoren bestanden aus Dichlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)titan und verschiedenen Aluminiumalkylen als Cokatalysatoren. Ihre Produktivitäten in der Ethylenpolymerisation waren nur sehr gering. Als Modellsysteme dienten sie zur Aufklärung und zum besseren Verständnis des Mechanismus bei der Ziegler-Natta-Katalyse, da sie strukturell vollständig charakterisierbar waren.

Erstes Interesse der Industrie an den Metallocenkatalysatoren wurde 1980 von Sinn und Kaminsky geweckt [KAM-80]. Durch die Verwendung von Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator, einem Produkt aus der teilweisen Hydrolyse von Trimethylaluminium mit Wasser, zur Aktivierung von Bis(cyclopentadienyl)-dimethylzirkonium konnten polymerisationsaktive Spezies erzeugt werden, deren Produktivität mit $10^7 - 10^8$ g PE/g Zr höher als die heterogener Systeme lag. Aus zwei Gründen verzögerte sich die industrielle Anwendung der Metallocenkatalysatoren. MAO ist aufgrund seines Herstellprozesses sehr teuer. Zur Aktivierung werden jedoch sehr hohe [Al] / [Zr]-Verhältnisse benötigt. Desweiteren wurden prochirale Monomere – in erster Linie Propylen – von den ersten Metallocenkatalysatoren nur zu ataktischen Produkten polymerisiert.

Mit der Entdeckung stereoselektiver Metallocenkatalysatoren in den frühen 80'er Jahren gelang ein entscheidender Durchbruch. Durch Verbrückung der am Zentralmetall η^5 -gebundenen Cyclopentadienylringe über Alkyl- oder Silylbrücken wurde die freie Rotation der Liganden verhindert. Für die verbrückten Metallocene hat sich der Terminus *ansa-Metallocen* (*ansa*: griech.: Henkel) eingebürgert. Über die Einführung von Substituenten an den Cyclopentadienylringen war es bei den *ansa*-Metallocenen möglich, chirale Zentren in den Metallocendichloriden zu erzeugen, so daß sich die Stereochemie der Katalysatorvorstufe auf die Stereoche-

mie von Polymeren bei Verwendung prochiraler Monomere übertragen ließ [BRI-82, EWE-84, SPA-92].

Ab Mitte der 80'er Jahre wurde nach Wegen gesucht, um auf den Einsatz des teuren MAO's verzichten zu können. Zunächst wurden binäre Metallocenkatalysatorsysteme erforscht. Bei dieser Methode reagiert ein Aktivator nahezu quantitativ mit einem Metallocendialkyl zur polymerisationsaktiven Spezies [BOC-93a, JOR-86a]. Die dialkylierten Vorstufen waren industriell wenig interessant, da sie extrem empfindlich auf Luft und Feuchtigkeit reagieren. In den letzten Jahren haben sich verstärkt MAO freie, ternäre Katalysatorsysteme im Markt etabliert. Diese bestehen aus einem Metallocendichlorid das mit einem Überschuß Aluminiumalkyl (AlR_3) und einem Aktivator zum polymerisationsaktiven Kation umgesetzt wird [LUF-98]. Die Produktivitäten und Polymereigenschaften sind vergleichbar mit denen von auf MAO basierenden Systemen. Die Entwicklung der Aktivierungsmethoden wird in Kapitel 2.2 dieser Arbeit ausführlich beschrieben.

Zur Produktion von LLDPE und HDPE werden momentan sowohl Phillips- und Ziegler-Natta-Katalysatoren als auch metallocenhaltige Katalysatorsysteme eingesetzt.

1.4 Metallocenpolymere – Einfluß des Ligandensystems

Metallocenhaltige Katalysatoren erzeugen Polymere mit einem Eigenschaftsprofil, das sich zum Teil stark von dem mit anderen Katalysatoren hergestellter Polymere unterscheidet. Aus diesem Grund werden die Abkürzungen der einzelnen Polymersorten mit dem Präfix „*m*“ versehen, um zu kennzeichnen, daß es sich um ein Metallocenpolymer handelt.

Metallocenhaltige Katalysatoren besitzen im Vergleich zu Ziegler-Natta- oder Phillips-Katalysatoren chemisch einheitliche Zentren und werden deshalb als *Single-Site-Katalysatoren* bezeichnet. Aus diesem Grund zeigen mit Metallocenkatalysatoren hergestellte Polymere eine schmale Molmassenverteilung mit einer für Schultz-Flory-Verteilungen üblichen Polydispersität von zwei. Hieraus ergeben sich eine Reihe von Vorteilen der Metallocenprodukte, insbesondere bei Copolymeren aus Ethylen und α -Olefinen.

Während bei traditionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren eine ausgesprochene Tendenz zum Einbau von Comonomer im niedermolekularen Teil des Polymers festzustellen ist, gelingt durch Verwendung homogener Metallocenkatalysatorsysteme ein gleichmäßiger Einbau des Comonomeren in die Polyethylenkette unabhängig von der Molmasse. Die erhaltenen *m*Polymere besitzen nur einen geringen Gehalt an extrahierbaren Anteilen. Dies fördert die Geruchs- und die Geschmacksneutralität, was besonders für den Einsatz in der Lebensmittelindustrie wichtig ist.

Einer der Eckpfeiler für den industriellen Erfolg der metallocenhaltigen Katalysatoren besteht in der stereoselektiven Polymerisation von prochiralen Monomeren mit *ansa*-Metallocenen. Die Stereochemie läßt sich über das Ligandensystem steuern, so daß Polymereigenschaften maßgeschneidert werden können. Ewen stellte 1984 zum ersten Mal mit einem Gemisch aus *rac*- und *meso*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$ / MAO eine Mischung aus syndio- und isotaktischem Polypropylen her [EWE-84]. Kaminsky erhielt ausschließlich isotaktisches Polypropylen mit *rac*- $\text{Et}(\text{IndH})_2\text{ZrCl}_2$ / MAO [KAM-85, KAM-86]. Syndiotaktisches Polypropylen wurde etwas später von Ewen und Razavi durch Einsatz der C_s -symmetrischen *ansa*-Metallocene $\text{Me}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) erhalten [EWE-88]. Diese frühen *ansa*-Metallocene hatten den Nachteil, nur Polymere mit relativ niedrigen Molmassen zu erzeugen. Der Wechsel des Zentralmetalls vom Zirkonium zum Hafnium brachte keine wesentlichen Vorteile. Strukturanaloge Hafniumderivate geben zwar höhere Molmassen, ihre Aktivität beträgt aber nur etwa 5 % der entsprechenden zirkoniumhaltigen Bezugskatalysatoren [SPA-92, ALT-99]. Auch Brücken mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen haben keine positiven Auswirkungen auf die katalytischen Eigenschaften. Mit steigender Kohlenstoffanzahl in der Brücke nähern sich die Katalysatoreigenschaften immer mehr denen unverbrückter Systeme an [SPA-90]. Erst als Spaleck 1989 die Ethylen- gegen eine Dimethylsilylbrücke austauschte und Methylgruppen in 2-Stellung des Indenylliganden einführte, erhielt er einen Metallocenkatalysator, welcher mit MAO aktiviert in der Propylenpolymerisation fünfmal höhere Molmassen bei verbesserter Isotaktizität lieferte. Durch Variation der Reste am Indenylliganden konnte die Katalysatoraktivität und –stereoselektivität weiter verbessert werden [SPA-89, SPA-92]. In Abbildung 1-5 ist gezeigt, wie sich die Taktizität von Polymeren durch die Katalysatorstruktur steuern läßt [MÜL-96].

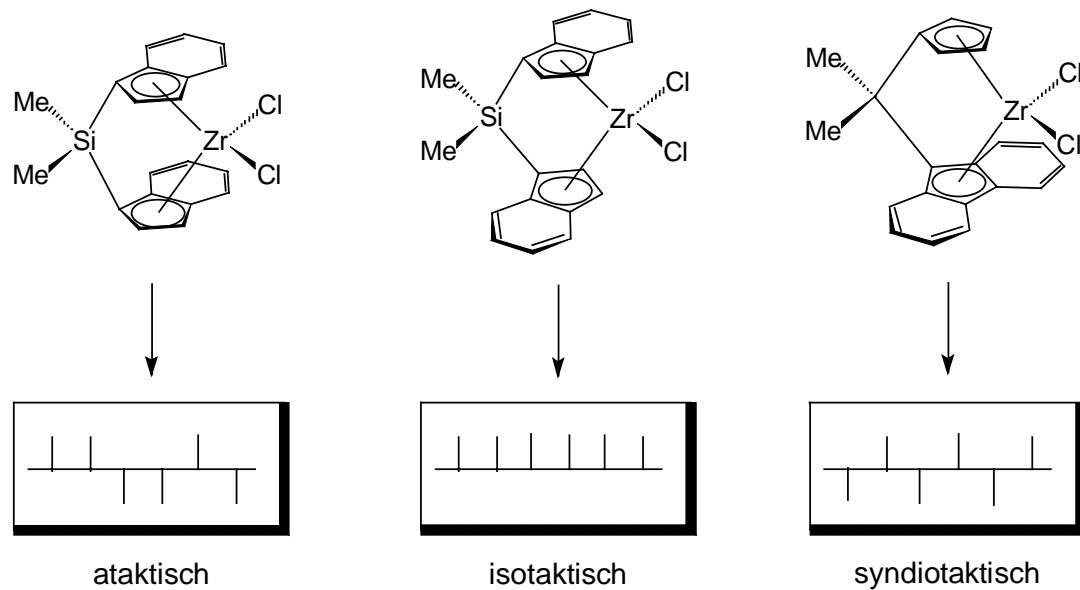


Abbildung 1-5: Steuerung der Taktizität von Polypropylenpolymeren durch die Katalysatorstruktur.

Das isotaktische mPP (mit Metallocenkatalysatoren hergestelltes Polypropylen) besitzt durch die Kontrolle der Taktizität eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Hohe Transparenz und Glanz lassen sich mit hoher Steifigkeit kombinieren, wodurch sich die Wandstärken von Spritzgußprodukten verringern und dickwandige Folien mit guten optischen Eigenschaften herstellen lassen.

Die verschiedenen mEthylenpolymere haben aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften in verschiedenen Bereichen herkömmliche, mit Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellte, Polyethylene ersetzt. mHDPE besitzt im Vergleich zum HDPE eine höhere Steifigkeit, Schlagzähigkeit und Hitzebeständigkeit und zeichnet sich durch hohe Transparenz und hohen Glanz aus. Es dient zur Herstellung sehr dünnwandiger Spritzgußprodukte. mLLDPE und mVLDPE besitzen durch die geringe Dichte eine hohe Transparenz und Flexibilität schon bei niedrigen Temperaturen. Sie werden als Polyolefinplastomere bezeichnet, da sie die Eigenschaften flexibler Thermoplaste mit denen von Polyolefinen kombinieren. Daher besitzen sie eine hohe Siegfähigkeit und Schweißnahtbeständigkeit. Diese Metallocenpolymere werden hauptsächlich im Bereich von Höchstleistungsfolien eingesetzt. Aufgrund ihrer erhöhten Zugfestigkeit, Durchstoßfestigkeit, Steifigkeit und Hitzebeständigkeit können sehr geringe Folienstärken hergestellt und Rohmaterial eingespart werden [BEE-99, LUX-98, MÜL-96, MÜL-99a].

1.5 Industrielle Verfahren zur Herstellung von Polyethylen

Generell gibt es vier unterschiedliche Verfahren zur großtechnischen Produktion von Polyethylen, die in unterschiedlicher Art und Weise für Ziegler-Natta-, Phillips- und Metallocenkatalysatoren geeignet sind. Tabelle 1-2 gibt einen Überblick über die Reaktionsbedingungen der einzelnen Verfahren. *Lösungs*-, *Suspensions*- und *Gasphasenverfahren* werden zur Herstellung von HDPE und LLDPE eingesetzt, das *Hochdruckverfahren* dient in erster Linie zur Produktion von LDPE.

Tabelle 1-2: *Reaktionsbedingungen der Polymerisationsverfahren zur Herstellung unterschiedlicher Polyethylene.*

	T [°C]	p [MPa]	Polymere
Lösung	100-270	0,7-20	HDPE / LLDPE
Suspension	30-110	0,1-4	HDPE / LLDPE
Gasphase	60-100	0,15-0,3	HDPE / LLDPE
Hochdruck	200-300	100-300	LDPE / LLDPE

Im **Lösungsverfahren** werden zur Herstellung von HDPE hauptsächlich Ziegler-Natta- und Phillips-Katalysatoren eingesetzt. Dow Chemical setzt jedoch mit der INSITE®-Technologie auch „constrained geometry“ (engl.: erzwungene Geometrie) Katalysatoren auf Metallocenbasis im Lösungsprozeß ein, um LLDPE mit einem hohen Anteil an Langkettenverzweigungen zu erzeugen [MÜL-96]. Monomere und das Polymer befinden sich in einem Lösungsmittel, bei dem es sich zumeist um einen aliphatischen Kohlenwasserstoff handelt. Um eine ausreichende Löslichkeit des Polymers im jeweiligen Lösungsmittel zu erreichen, muß die Temperatur in den aliphatischen Lösungsmitteln über dem Schmelzpunkt des Polymers liegen. Die Reaktionstemperaturen liegen aus diesem Grund zwischen 100 und 270 °C. Eine hohe Konzentration an Monomer im Lösungsmittel wird durch Reaktionsdrücke zwischen 0,7 und 20 MPa erzielt. Die Verweilzeiten liegen im Bereich von 10 und 30 min. Da sich das gebildete Polymer mit fortschreitender Reaktionsdauer im Lösungsmittel anreichert, steigt die Viskosität des Reaktionssystems an, wodurch die Umsätze auf maximal 10 % begrenzt sind. Dafür ist bei diesem Verfah-

ren eine hohe Raum-Zeit Ausbeute möglich, da kleine Reaktoren mit kurzer Verweilzeit eingesetzt werden können. Ein Nachteil ist die notwendige, kostenintensive Abtrennung des Lösungsmittels vom Polymer nach der Polymerisation [MÜL-95, ULL-98].

Beim **Suspensionsverfahren** werden gesättigte Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel verwendet, in denen das Polymer praktisch unlöslich ist und suspendiert vorliegt. Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 30 bis 110 °C, um ein Anquellen der Polymerteilchen durch das Suspensionsmittel zu verhindern. Neben Ziegler-Natta- und Phillips-Katalysatoren ist bei den niedrigen Temperaturen auch der Einsatz von metallocenhaltigen Katalysatoren begünstigt, da schnelle Deaktivierungsreaktionen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die niedrige Temperatur hat direkten Einfluß auf die Polymerisationstechnik. Die Polymerisation wird meistens in Rührkessel- oder Schlaufenreaktoren durchgeführt, in denen sich das Reaktionsmedium aufgrund der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit 2 bis 6 h lang aufhält. Die Reaktionsdrücke variieren zwischen 0,1 und 4 MPa. Die Reaktoren sind relativ groß und müssen wegen möglicher Ablagerungen stark durchmischt werden. Im Vergleich zum Lösungsverfahren kann die Reaktionswärme nur schlecht genutzt werden. Der Vorteil der niedrigen Temperatur besteht darin, Polymere mit extrem hohen Molekulargewichten herzustellen. Durch den Einsatz einer Vielzahl von Comonomeren ist eine breite Variation in den Eigenschaften der erhaltenen Polymere möglich. Eine spezielle Fahrweise der Polymerisation ist die *Kaskadentechnologie*. Hierbei können durch Hintereinanderschaltung mehrerer Reaktoren in-situ Blends erzeugt werden. Auch beim Suspensionsverfahren muß das erhaltene Polymer kostenintensiv vom Lösungsmittel abgetrennt werden [MÜL-95, ULL-98].

Beim **Gasphasenverfahren** liegt das Polymere, wie auch beim Suspensionsprozeß, in Form heterogener Partikel vor. Es werden geträgerte Katalysatoren verwendet, auf denen in einer Wirbelschicht aus Ethylen das Polymer aufwächst. Dieser Prozeß konnte erstmals 1968 verwirklicht werden, da für den Wirbelschichtprozeß eine geeignete Korngrößenverteilung mit hoher Aktivität des heterogenen Katalysators gefunden werden mußte. Je nach Katalysator werden unterschiedliche Trägermaterialien eingesetzt. Silikate haben sich im Falle von Metallocenen besonders bewährt [FIN-00]. Die Reaktionsbedingungen sind ähnlich de-

nen des Suspensionsprozesses. Die Temperatur liegt zwischen 60 und 100 °C. Höhere Temperaturen würden zu einer Koagulation der Katalysatorteilchen führen. Die Reaktionsdrücke bewegen sich zwischen 0,15 und 0,3 MPa. Als Comonomer wird meistens 1-Buten eingesetzt, da alle Monomere gasförmig vorliegen müssen. Die Molmassen der Polymere lassen sich sehr gut über den Zusatz von Wasserstoff regeln. Nachteilig ist der geringe Umsatz von 1 bis 2 % pro Durchgang. Der Vorteil des Verfahrens liegt in dem Entfallen weiterer Aufreinigungsschritte zur Lösemittelabtrennung und zur Trocknung der Polymere [MÜL-95, ULL-98].

Das **Hochdruckverfahren** dient in erster Linie zur radikalischen Polymerisation von LDPE. Als Reaktoren kommen kontinuierlich betriebene Autoklaven und Rohrreaktoren zum Einsatz, wobei mittlerweile in einem Reaktor bis zu 300000 Tonnen Polymer pro Jahr erzeugt werden können [MÜL-99b]. Als Initiatoren werden hauptsächlich organische Peroxide oder elementarer Sauerstoff verwendet. Die Reaktionstemperaturen von 200 bis 300 °C führen zum schnellen Zerfall des Initiators. Bei diesen Temperaturen und Reaktionsdrücken von 100 bis 300 MPa ist Ethylen überkritisch und in der Lage, das entstehende Polyethylen vollständig zu lösen. Seit den 80'er Jahren wird auch LLDPE und VLDPE großtechnisch im Hochdruckprozeß unter Einsatz von Ziegler-Natta-Katalysatoren produziert. Erste Anlagen erzeugten 100000 Tonnen Polymer pro Jahr [BUJ-95]. Voraussetzung war die Entwicklung fein disperser Suspensionen von Ziegler-Natta-Katalysatoren, die sich mit konventionellen Pumpen einwandfrei fördern lassen.

Die Nachteile des Hochdruckprozesses liegen auf der Hand. Kosten verursachen vor allem teure Reaktoren, die für hohe Drücke ausgelegt sein müssen. Außerdem besteht ein hoher Energiebedarf zur Kompression der eingesetzten Stoffe. Die Anlagen müssen mit besonderen Sicherheitsvorkehrungen ausgestattet sein, da man sich mit den hohen Drücken und Temperaturen dicht an der Zerfallsgrenze des Ethylens bewegt.

Der Hochdruck bietet allerdings auch entscheidende Vorteile. Die Reaktionsführung ist unter den oben genannten Bedingungen homogen. Auf weitere Lösungsmittel kann verzichtet werden, was eine kostenintensive Abtrennung vom Polymeren unnötig macht. Der hohe Druck bewirkt eine höhere Konzentration an Monomeren und eine beschleunigte Reaktion. Auch die hohen Temperaturen haben

einen positiven Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Generell sind deswegen die Verweilzeiten sehr klein. Die Energie wird auf einen kleinen Raum konzentriert, wodurch sich das Reaktorvolumen verringert. Eine Katalysatorträgerung kann entfallen, da die Metallocenkatalysatoren in Lösung direkt in den Reaktor eindosiert werden.

1.6 Motivation und Aufgabenstellung

Wie im Kapitel 1.5 beschrieben, haben sich Metallocene in industriellen Prozessen seit langem als Polymerisationskatalysatoren etabliert. Neben ihrer Verwendung im Lösungs-, Suspensions- und Gasphasenverfahren, werden Metallocene in den letzten Jahren auch für ihren Einsatz unter Hochdruck erforscht und in Hochdruckpolymerisationsanlagen eingesetzt. Besondere Beachtung finden in diesem Zusammenhang ternär aktivierte Katalysatorsysteme, die wenig empfindlich gegenüber Verunreinigungen sind und sich gut handhaben lassen [LUF-98, LUF-99c, SCH-99, YAN-99a, YAN-99b].

Ternäre Katalysatorsysteme auf Metallocenbasis bestehen aus einem Metallocendichlorid, das mit einem Aluminiumalkyl reagiert und in einem zweiten Reaktionsschritt mit einem Aktivator zum polymerisationsaktiven Kation umgesetzt wird (vgl. Kapitel 5.1, Abbildung 5-1) [CHI-93a, CHI-93b, NAG-97]. Arbeiten von Bergemann [BER-98] und Schmitz [SCH-99] haben gezeigt, daß eine ternäre Aktivierung der Metallocendichloride unter definierten Bedingungen möglich ist und daß die aktiven Katalysatorlösungen ohne Aktivitätsverlust in kontinuierlich betriebenen Hochdruckpolymerisationen eingesetzt werden können [LUF-98]. Über den Mechanismus der Bildung der polymerisationsaktiven Spezies in dieser zweistufigen Reaktion ist nur wenig bekannt.

Ein Ziel der Arbeit ist es, den Einfluß des $[Al] / [Zr]$ -Verhältnisses auf den Mechanismus der ternären Aktivierung von Metallocendichloriden zu untersuchen. Als Modellsysteme wurden das unverbrückte Zirconocen Cp_2ZrCl_2 und das verbrückte *ansa*-Metallocen $Ph_2C(CpFlu)ZrCl_2$ mit Triisobutylaluminium (TiBA) als Cokatalysator und *N,N*-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat ($[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$) als Kationisierungsreagenz gewählt.

Mit Hilfe der NMR Spektroskopie soll die Reaktion der Metallocendichloride mit TiBA und die anschließende Umsetzung der Metallocendichlorid / TiBA Mischungen mit dem Aktivator untersucht werden, indem das $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis variiert und das Produktspektrum der Alkylierung bzw. der Aktivierung beider Metallocene aus den NMR Spektren bestimmt wird. Ein Hauptanliegen ist die Aufklärung der Struktur der polymerisationsaktiven Metallocenkationen. Desweiteren soll NMR spektroskopisch untersucht werden, ob TiBA in der Katalysatorlösung mit dem Aktivator reagiert. Die Ergebnisse sollen anhand von Literaturdaten diskutiert und ein Reaktionsmechanismus aufgestellt werden, der die Bildung der aktiven Komplexe erklärt.

Eine weitere Aufgabe besteht im Einsatz der zwei ternären Katalysatorsysteme in der Hochdruckpolymerisationen von Ethylen. Ziel ist es, den Einfluß der Aluminiumkonzentration im Reaktor zu untersuchen, indem das $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis in der aktiven Katalysatorlösung konstant gehalten wird und über einen separaten Lösungsmittelzulauf unterschiedliche Mengen Aluminiumalkyl in den Reaktor eindosiert werden. Um den Einfluß des Aluminiumalkyltyps zu untersuchen, soll neben Triisobutylaluminium (TiBA) vergleichend Triethylaluminium (TEA) verwendet werden.

In einer weiteren Versuchsreihe soll die TiBA Konzentration im Reaktor konstant gehalten und das $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis bei der Aktivierung der beiden Katalysatorsysteme variiert werden, um zu untersuchen, ob das $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis bei der Aktivierung einen Einfluß auf die Polymerisation besitzt.

Alle gebildeten Polymere sollen hinsichtlich ihrer Polymereigenschaften mit den gängigen Standardmethoden der Polymeranalytik analysiert werden, um die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von den variierten Prozeßparametern zu untersuchen. Anhand der erhaltenen Molmassenverteilungen soll außerdem das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Übertragung einer Polymerkette vom aktiven Zentrum auf das Aluminium zur Wachstumsreaktion an einem aktiven Zentrum abgeschätzt werden.

Die Resultate der Polymerisationsversuche sollen mit relevanten Ergebnissen aus der Literatur verglichen und bezüglich der NMR Ergebnisse diskutiert werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Physikalische Gegebenheiten der Hochdruckpolymerisation

Unter Hochdruck versteht man Drücke zwischen 10 MPa und 500 MPa. Hochdruckpolymerisationen werden üblicherweise bei Temperaturen zwischen 100 °C und 300 °C und Reaktionsdrücken von 50 MPa und 300 MPa durchgeführt. Die Polymerisationen verlaufen somit im überkritischen Zustandsgebiet des Ethylens ($T_c = 9\text{ °C}$, $p_c = 5\text{ MPa}$) was sich stark auf die physikalisch-chemischen Gegebenheiten auswirkt.

Unter überkritischen Bedingungen werden die guten Transporteigenschaften eines Gases mit dem guten Lösungsvermögen einer Flüssigkeit kombiniert. Die Dichte eines überkritischen Mediums liegt in der Größenordnung von Flüssigkeiten, d. h. die Dichte der an der Reaktion beteiligten Gase wird stark erhöht. Dadurch vergrößern sich die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, was zu einem besseren Lösungsvermögen führt. Gleichzeitig ist der Viskositätskoeffizient eine Zehnerpotenz kleiner und der Diffusionskoeffizient eine Zehnerpotenz größer als bei einer Flüssigkeit, wodurch die Diffusionshemmung erniedrigt wird. Wärmeübergang und Reaktionsgeschwindigkeit können ansteigen. In Tabelle 2-1 sind die wichtigsten Eigenschaften zusammengefaßt [POL-00].

Tabelle 2-1: Repräsentative Eigenschaften von Gasen, überkritischen Medien und Flüssigkeiten.

	Gas	Überkritisches Medium		Flüssigkeit
		p_c, T_c	$4 \cdot p_c, T_c$	
Dichte [kg/m^3]	1	200-500	400-900	1000
Viskosität [Ns/m^2]	10^{-5}	$1-3 \cdot 10^{-5}$	$3-9 \cdot 10^{-5}$	10^{-3}
Diffusionskoeffizient [m^2/s]	10^{-5}	$7 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	10^{-9}

Der entscheidende Vorteil für die Ethylenpolymerisationen ist die hohe Löslichkeit im überkritischen Medium, die eine homogene Prozeßführung ermöglicht, da sich das während der Reaktion gebildete Polyethylen im überkritischen Ethylen vollkommen löst [LUF-82]. Dadurch wird eine Diffusionshemmung mit fortschreitender Polymerisationsdauer vermieden.

Aus diesem Grund kann auch auf weitere Lösungsmittel verzichtet werden. Die Abtrennung des Lösungsmittels vom Polymer und Aufreinigung der beteiligten Stoffe entfällt. Beim Entspannen unter den Trübungsdruck scheidet sich das Polymer als Schmelze ab.

Nicht nur die genannten physikalischen Eigenschaften sind unter überkritischen Bedingungen stark temperatur- und druckabhängig. Auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) wird durch Temperatur und Druck beeinflusst. Diese Abhängigkeit läßt sich mit den Gleichungen 2-1 und 2-2 beschreiben [LUF-99a].

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_p = \frac{E_a}{R \cdot T^2} \quad \text{Gleichung 2-1}$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V^\ddagger}{R \cdot T} \quad \text{Gleichung 2-2}$$

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [s^{-1}]

T = Temperatur [K]

p = Druck [Pa]

R = allgemeine Gaskonstante (8,3144 J/(mol·K))

E_a = Aktivierungsenergie [J/mol]

ΔV^\ddagger = Aktivierungsvolumen [m^3/mol]

Das Aktivierungsvolumen (ΔV^\ddagger) ist eine der wichtigsten Größen bei der Betrachtung von Reaktionen unter Hochdruck. Es beschreibt die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Im Gegensatz zur Aktivierungsenergie (E_a), die immer positiv ist, kann das Aktivierungsvolumen positiv oder negativ sein. Bei einer Druckerhöhung kommt es nur zum Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, wenn das Aktivierungsvolumen negativ ist. Ist das Aktivierungsvolumen positiv, kommt es bei der Druckerhöhung zu einem Abfall der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Das Vorzeichen des Aktivierungsvolumens für eine Reaktion hängt davon ab, ob bei der Reaktion Bindungen gebildet oder gebrochen

werden bzw. die Reaktion zur Bildung oder Vernichtung positiver bzw. negativer Ladungen führt. Das Aktivierungsvolumen kann durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst werden [LUF-99a, LUF-99b].

Neben der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k) wird auch das Gleichgewicht (K) einer chemischen Reaktion durch Temperatur- und Druckänderungen beeinflusst. Es gilt das Prinzip von Le Chatelier: Wird durch eine Temperatur- oder Druckänderung ein Zwang auf ein im Gleichgewicht befindliches System ausgeübt, so ändern sich die übrigen Zustandsparameter in dem Sinne, daß dieser Zwang vermindert wird. Thermodynamisch läßt sich dieser Zusammenhang durch die Gleichungen 2-3 und 2-4 beschreiben.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_r}{R \cdot T^2} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V_r}{R \cdot T} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

Dabei berechnet sich ΔV_r nach Gleichung 2-5.

$$\Delta V_r = \sum V_{\text{Produkte}} - \sum V_{\text{Edukte}} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

K = Gleichgewichtskonstante

T = Temperatur [K]

p = Druck [Pa]

R = allgemeine Gaskonstante (8,3144 J/(mol·K))

ΔH_r = Reaktionsenthalpie [J/mol]

ΔV_r = Reaktionsvolumen [cm³/mol]

2.2 Aktivierungsmethoden

Metallocene der IV. Nebengruppe werden zweckmäßigerweise in Form ihrer Dichloride gelagert, da sie wenig anfällig gegen Feuchtigkeit und Luftsauerstoff sind. Die Metallocendichloride sind ohne Aktivierung mit einem Cokatalysator katalytisch nicht aktiv. Die Entwicklung der Olefinpolymerisation mit Metallocenen ist somit eng mit der Entwicklung geeigneter Cokatalysatoren verknüpft. Seit Wilkinson 1953 die erste Synthese eines Metallocens der vierten Nebengruppe gelang

[WIL-53], wurden diese Komplexe für ihren Einsatz als Polymerisationskatalysatoren getestet. Dabei wurde gezeigt: Mischungen aus Cp_2TiCl_2 und AlEt_2Cl polymerisierten Ethylen mit niedriger Produktivität und Propylen überhaupt nicht [BRE-57, NAT-57]. Die Katalysatoren neigen zur Reduktion zu inaktiven Ti(III) -Verbindungen und können nicht mit den hochaktiven, stereoselektiven Heterogenkatalysatoren konkurrieren. Sie sind somit reine Modellsysteme für mechanistische Studien ohne industrielle Anwendung.

2.2.1 Die Aktivierung mit Methylaluminoxan

Der entscheidende Durchbruch der Aktivierung von Metallocendichloriden gelang Mitte der 80'er Jahre Kaminsky und Sinn. Durch Zugabe von Wasser wurde das normalerweise wenig aktive System Cp_2ZrMe_2 / TMA hochaktiv [KAM-76]. Derselbe Effekt konnte auch durch die Verwendung von Methylaluminoxan (MAO) erzielt werden. Das Katalysatorsystem Cp_2ZrMe_2 / MAO übertraf mit Aktivitäten von 500 kg PE/mmol Zr/h die konventionellen heterogenen Systeme um ein Mehrfaches [KAM-80].

MAO wird durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMA) mit Wasser (technisch) oder $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Labor) gewonnen. Während höhere Aluminiumalkyle definierte mono- oder oligomere Einheiten bilden, ist die genaue Struktur des MAO ungeklärt. Nach früheren Arbeiten von Kaminsky besteht MAO aus Ketten-, Ring- und Käfigstrukturen wechselnder Zusammensetzung (Abbildung 2-1).

Nach neueren Untersuchungen von Sinn [SIN-95] und Barron [BAR-96] besteht MAO hauptsächlich aus Einheiten der Grundstruktur $[\text{Al}_4\text{O}_3\text{Me}_6]$. Das Aluminium ist in dieser Struktur koordinativ ungesättigt, so daß sich diese Einheiten (meistens vier) zu Clustern und Käfigen zusammenlagern. Das Molekulargewicht des MAO liegt je nach Strukturvorschlag im Bereich von 900 bis 1600 g/mol. MAO Proben enthalten auch nach Trocknung unter Vakuum typischerweise 3 bis 4 % freies TMA [RES-90]. Käufliches MAO kann bis zu 30 bis 40 % TMA enthalten.

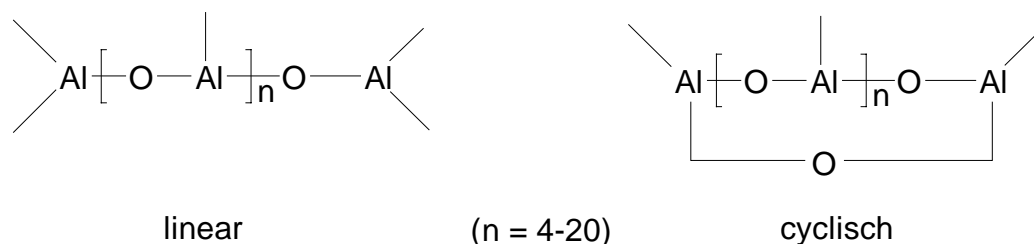


Abbildung 2-1: Strukturvorschläge für Methylaluminoxan [KAM-88].

Die genaue Wirkungsweise des MAO's als Cokatalysator ist bis heute ebenfalls ungeklärt. Es wird angenommen, daß der erste Schritt aus einer schnellen Ligandenaustauschreaktion besteht. Dabei wird das Metallocendichlorid durch das im MAO enthaltene freie TMA mono- oder dimethyliert und die ausgetauschten Chloridionen in der Käfigstruktur des MAO gebunden. Das überschüssige MAO ist in der Lage, in einer nachgelagerten Reaktion ein Chlor- oder Methylanion aus dem alkylierten Metallocen zu abstrahieren und das entstehende Kation durch schwache Koordination zu stabilisieren (Abbildung 2-2). Als polymerisationsaktive Spezies wird ein Kation des allgemeinen Typs $[\text{Cp}_2\text{ZrAlkyl}]^+$ angesehen. Außerdem fängt überschüssiges MAO auch Verunreinigungen ab, die das Kation vergiften würden. Die cokatalytische Funktion des MAO wird am besten durch Bildung einer stabilen Koordinationssphäre für das entstehende polymerisationsaktive Kation beschrieben [CHI-91, EIS-93, JOR-86b].

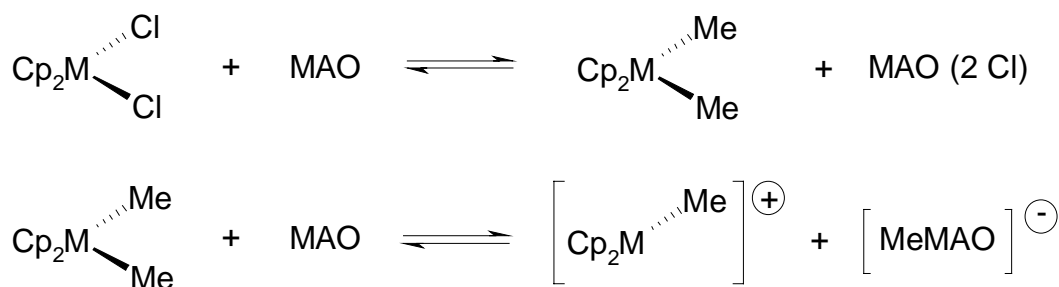


Abbildung 2-2: Aktivierung eines Metallocendichlorids mit MAO.

Um mit MAO maximale Aktivitäten zu erzielen, muß ein hohes $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ Verhältnis im Bereich von 1000 bis 10000 eingesetzt werden. Dieser Überschuß ist nicht nur notwendig, um Katalysatorgifte abzufangen, sondern er wird auch auf das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen der Katalysatorvorstufe und seiner katalytisch aktiven Form zurückgeführt [FIN-81, RIE-94]. Die Kosten für das benötigte MAO sind bei diesen Katalysatoren weit größer als die Kosten für das Metallocendichlo-

rid. Trotz dieses entscheidenden Nachteils wurde MAO einer der am weitesten verbreiteten Aktivatoren für metallocenbasierte Katalysatorsysteme und auch großtechnisch in industriellen Prozessen eingesetzt.

2.2.2 Methylalumininoxanfreie Aktivatorsysteme

Jordan [JOR-86a, JOR-86b] synthetisierte 1986 Komplexe der Struktur $[\text{Cp}_2\text{ZrR}(\text{L})]^+$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{L} = \text{schwachbindender Ligand, Lewisbase}$). Durch Ein-elektronenoxidation von Cp_2ZrMe_2 mit $\text{Ag}[\text{BPh}_4]$ in CH_3CN und anschließender Umkristallisation in THF wurde das Kation $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{THF})]^+$ dargestellt. Mit diesem Kation konnte in genügend polaren Lösungsmitteln Ethylen mit mäßiger Aktivität polymerisiert werden. Als weiteres Oxidationsmittel wurde von Jordan etwas später $[\text{Cp}'_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) eingesetzt (Abbildung 2-3) [JOR-89].

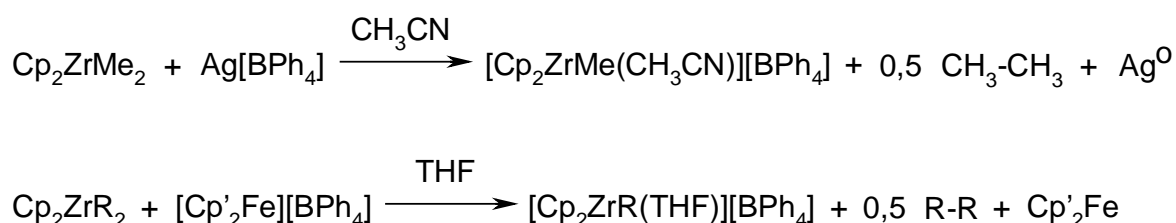
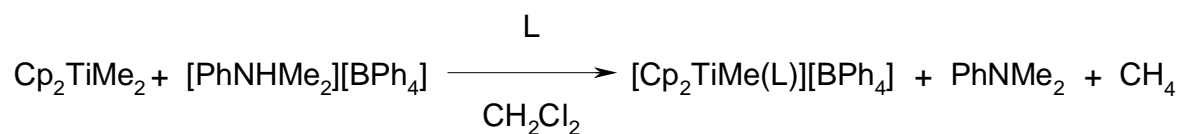


Abbildung 2-3: Einelektronenoxidation zur Darstellung polymerisationsaktiver Metallocenkationen.

Bochmann und Jordan [BOC-86, BOC-87, JOR-86b] zeigten, daß für donorstabilisierte, stark elektrophile Metallalkylkationen des Typs $[\text{Cp}_2\text{MMe}(\text{L})]^+$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$) die herkömmlichen wenig koordinierenden Anionen BF_4^- oder PF_6^- nicht verwendet werden können. Sie werden unter Fluoridabstraktion abgebaut, und es entstehen die nicht polymerisationsaktiven Verbindungen Cp_2MMeF und Cp_2MF_2 . Isolierbare Komplexe des Typs $[\text{Cp}_2\text{TiMe}(\text{L})][\text{BPh}_4]$ erhielt Bochmann nur durch die Umsetzung von Cp_2TiMeCl mit $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ in CH_3CN .

1988 gelang es Taube, ähnliche Verbindungen durch Protolyse von Titandimethyl mit *N,N*-Dimethylaniliniumtetraphenylborat in Gegenwart eines basischen Liganden herzustellen (Abbildung 2-4) [TAU-88]. Diese Arbeiten bildeten die Grundlage für die generelle Syntheseroute, Metallocenkationen durch Protolyse mit *N,N*-Dialkylaniliniumsalzen des Typs $[\text{PhNHR}'_2][\text{BR}''_4]$ oder Ammoniumsalzen darzustellen.



mit L=THF, Et₂O, PhOMe

Abbildung 2-4: Protolyse von Titanocendimethyl.

Weitere Arbeiten konnten belegen, daß für hohe Aktivitäten in der Polymerisation die Dissoziation des basischen Liganden L entscheidend ist, die nur in genügend polaren Lösungsmitteln erfolgt [BOC-92a]. Versuche von Teuben mit weniger basischen Liganden brachten nur geringen Fortschritt [TEU-90, TEU-92].

Marks [MAR-87] beschreibt erstmals Syntheserouten zu basenfreien Komplexen der Actinoide. Durch Protolyse von Cp*₂ThMe₂ (Cp* = C₅Me₅) mit [Et₃NH][BPh₄] in Toluol erhält er den basenfreien polymerisationsaktiven Komplex [Cp*₂ThMe][BPh₄]. Nach der Aufreinigung ist keine Koordination von Et₃N mehr nachweisbar.

Basenfreie hoch polymerisationsaktive Systeme auf Basis von Titanocenen und Zirconocenen wurden kurz darauf von Hlatky und Turner patentiert [TUR-88a, TUR-88b]. Sie fanden heraus, daß beim Einsatz peralkylierter Zirconocene (Cp* = C₅Me₅ anstatt Cp) der Abbau des Anions unterdrückt wird und daß auf Verwendung von Lewisbasen als Lösungsmittel verzichtet werden kann.

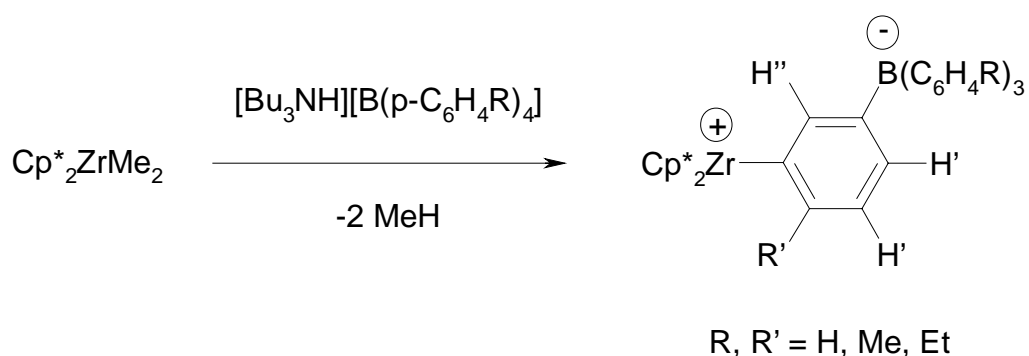


Abbildung 2-5: Protolyse von peralkyliertem Zirconocen und Phenylmetallierung an das Metallzentrum.

Bei der Protolyse von Cp*₂ZrMe₂ mit [Bu₃NH][BPh₄] wurden als aktive Spezies jedoch nicht die Monomethylkationen nachgewiesen, sondern es entstehen durch Phenylmetallierung zwitterionische Komplexe des Typs Cp*₂Zr⁽⁺⁾-(*m*-C₆H₄)-B⁽⁻⁾Ph₃ (Abbildung 2-5) [TUR-89].

Weitere Untersuchungen zeigten, daß neben Anionen wie $[\text{BPh}_4]^-$ oder $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_4]^-$ auch Lösungsmittelmoleküle dazu tendieren, an das kationische d^0 Metallzentrum zu koordinieren, so daß sie in Konkurrenz zur Koordination der Olefine treten und die Polymerisationsaktivität senken [BOC-90, HOR-91a]. Der große sterische Einfluß des Ligandensystems auf die Koordination von Anionen oder Lösungsmittelmolekülen wurde von Horton NMR spektroskopisch nachgewiesen. Bei der Protolyse von $\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$ mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_4]$ in Brombenzol entsteht der zwitterionische Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}][\text{B}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_4] \cdot 0,2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{Br}$, in dem eine Phenylgruppe des Anions über eine Zr-F-C Brücke an das Zentralmetall koordiniert (Abbildung 2-6). Bei Verwendung von weniger sterischen Liganden (Cp anstatt Cp^*) koordiniert an Stelle des Anions das frei werdende *N,N*-Dimethylanilin an das aktive Zentrum [HOR-91b].

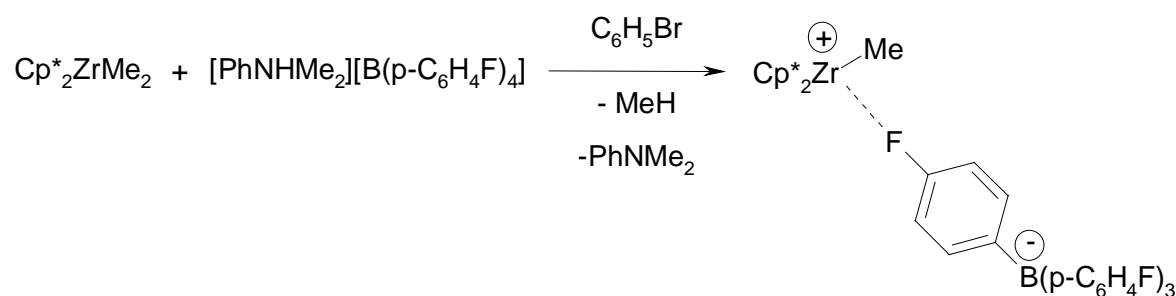


Abbildung 2-6: Protolyse von permethyliertem Zirconocen. Koordination des Anions.

Kationische Systeme kommen nur als wirksame Katalysatoren in Frage, wenn das Monomer in der Lage ist, eine freie Koordinationsstelle am Zentralmetall zu besetzen. Zur Erzielung maximaler Aktivitäten mußten daher noch schwächer koordinierende Anionen eingesetzt werden, so daß eine Komplexierung des Monomeren möglich ist. Auch mußte die Thermostabilität dieser Katalysatorsysteme erhöht werden, da sich die Tetraphenylboratkomplexe oberhalb von 15 °C zersetzen. Um die Koordinationsfähigkeit des π -Ligandensystems der beschriebenen Tetraphenylboratanionen zu reduzieren, wurden perfluorierte Arylboratanionen $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ eingesetzt, die in den Patenten von Hlatky und Turner schon früh erwähnt wurden [TUR-88a, TUR-88b]. Diese Borate sind sehr viel weniger basisch und neigen nicht so stark zur Phenylgruppenübertragung wie $[\text{BPh}_4]^-$. Durch Protolyse von $\text{Cp}^*_2\text{ThMe}_2$ mit $[\text{Bu}_3\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ konnte Marks den Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ generieren, der Ethylen 3300 mal schneller polymerisiert als der analoge Komplex mit $[\text{BPh}_4]^-$ als Anion [MAR-91]. Neben der Protolyse mit den sehr schwach basischen Aminen $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, wurden von Bochmann

auch Triphenylcarbeniumborate (Tritylborate) der allgemeinen Formel $[\text{CPh}_3][\text{BR}_4]$ zur Generierung des aktiven Komplexes herangezogen [BOC-92a, BOC-92b]. Diese reagieren unter Alkylanionenübertragung. Eine Wechselwirkung des bei der Protolyse entstehenden nucleophilen Amins mit dem Metallocenkation läßt sich hierdurch vermeiden. Der Einsatz dieser basenfreien Kationisierungsreagenzien auf Basis des Triphenylcarbeniumkations führte jedoch im Vergleich zu $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zu keiner weiteren Steigerung der Katalysatorproduktivität.

Bochmann konnte durch Umsetzung von Dibenzylmetallocenen der Formel $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ mit $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ hochaktive, basenfreie Zirconiumbenzylkationen $[\text{Cp}'_2\text{ZrCH}_2\text{Ph}]^+$ erzeugen. Durch intramolekulare η^2 -Koordination der Benzylgruppe über das *ipso*-Kohlenstoffatom an das Zentralmetall wird der Elektronenmangel am Zirkonium herabgesetzt (Abbildung 2-7). Diese Katalysatorsysteme sind dadurch deutlich thermostabiler und polymerisieren Ethylen und Propylen oberhalb von 50 °C mit Aktivitäten, die im Bereich von Metallocendichlorid / MAO Systemen liegen. Eine Koordination des Boratanions konnte durch ^{19}F NMR Untersuchungen ausgeschlossen werden [BOC-93b].

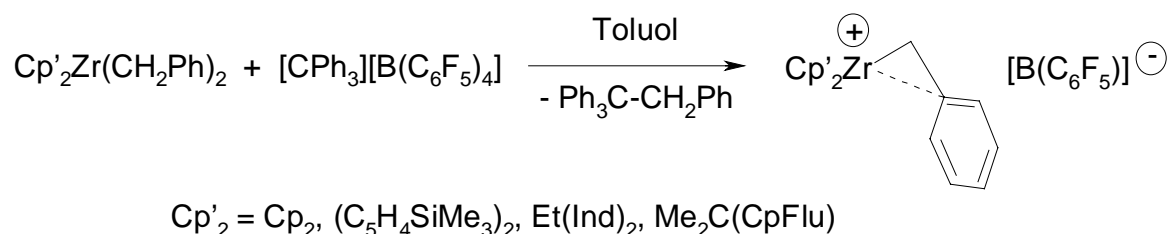


Abbildung 2-7: Benzylgruppenübertragung auf das Tritylkation. *ipso*-Rückbindung des verbleibenden Benzylrestes zum Zentralmetall.

Obwohl perfluorierte Boratanionen dem Ideal „nicht koordinierender Anionen“ schon sehr nahe kommen, wurden in einigen Fällen Wechselwirkungen mit dem Kation beobachtet. Die von Marks synthetisierten Komplexe $[\text{Cp}^*_2\text{ThMe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $[\text{Cp}^*_2\text{ZrH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zeigen sehr geringe Metall-Fluor Abstände, die auf eine schwache Koordination eines perfluorierten Phenylrings schließen lassen [MAR-91, MAR-92].

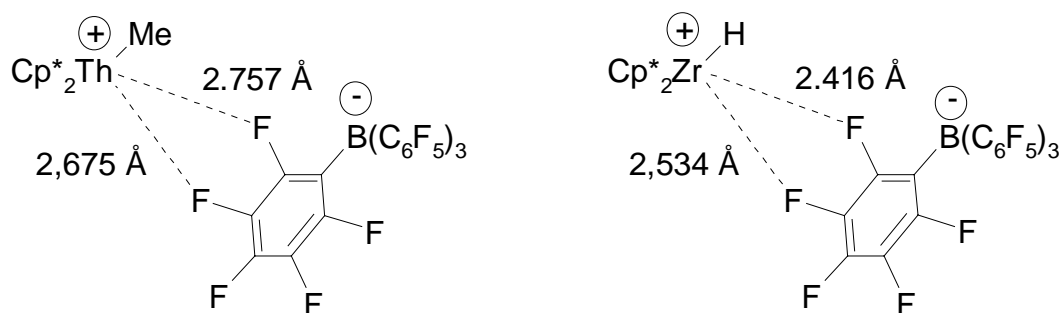


Abbildung 2-8: Schwache Koordination des Tetrakis(pentafluorophenyl)boratanions.

Eine weitere Syntheseroute zur Darstellung polymerisationsaktiver Kationen wurde von Marks mit der Verwendung von Tris(pentafluorophenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Cokatalysator erschlossen. Bei der Umsetzung von Dimethylzirconocenen erhielt Marks zwitterionische methylverbrückte Komplexe wie in Abbildung 2-9 dargestellt [MAR-92, MAR-94].

Diese Route hat den Vorteil, daß das erzeugte Kation durch die $\text{Zr}-\mu\text{-Me}-\text{B}$ -Brücke stabilisiert, weniger polar und dadurch besser löslich in Toluol ist. Zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe weisen agostische Wechselwirkungen mit dem Zentralmetall auf. Es wird angenommen, daß der Komplex unter katalytischen Bedingungen teilweise zu $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$ und $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ dissoziiert. Tatsächlich zeigen diese Systeme eine hohe Aktivität in Ethylenpolymerisationen.

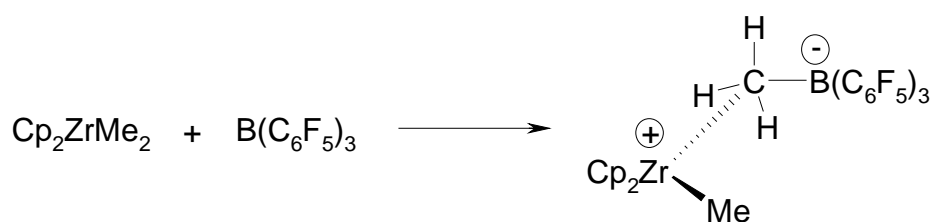


Abbildung 2-9: Erzeugung zwitterionischer Komplexe durch die Umsetzung von Dimethylzirconocen mit Tris(pentafluorophenyl)boran.

Neben zwitterionischen Strukturen wurden auch dimere Strukturen bestehend aus zwei Zirkonoceneinheiten nachgewiesen. Die Aktivierung von Cp_2ZrMe_2 mit $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ verläuft schrittweise. Bei tiefen Temperaturen entsteht zunächst eine methylverbrückte dinukleare Spezies $[(\text{Cp}_2\text{ZrMe})_2(\mu\text{-Me})]^+$. Diese reagiert beim Erwärmen auf Raumtemperatur weiter zum polymerisationsaktiven Kation. Die Stabilität der dinuklearen Verbindungen ist je nach Wahl des Cp-Liganden mehr oder weniger stark temperaturabhängig. Der Komplex mit dem einfachen

Cp-Liganden C_5H_5 reagiert in CH_2Cl_2 noch bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit weiterem Tritylborat. Der analoge homodinukleare Komplex mit dem $Me_2Si(Ind)_2$ Liganden ist in diesem Lösungsmittel bis $20\text{ }^\circ\text{C}$ stabil [BOC-94]. Brintzinger, Fink und Mitarbeiter konnten NMR spektroskopisch homodinukleare Komplexe des Typs $[(Cp_2ZrMe)_2(\mu-Me)]^+$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ nachweisen, wenn Cp_2ZrMe_2 und Tris(pentafluorophenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ in einem $[Zr] / [B]$ Verhältnis von 1,3 bis 2 umgesetzt wurde. In einer Gleichgewichtsreaktion konkurriert die Koordination von überschüssigem Cp_2ZrMe_2 mit der Koordination von $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ an $[Cp_2ZrMe]^+$ (Abbildung 2-10) [BRI-96].

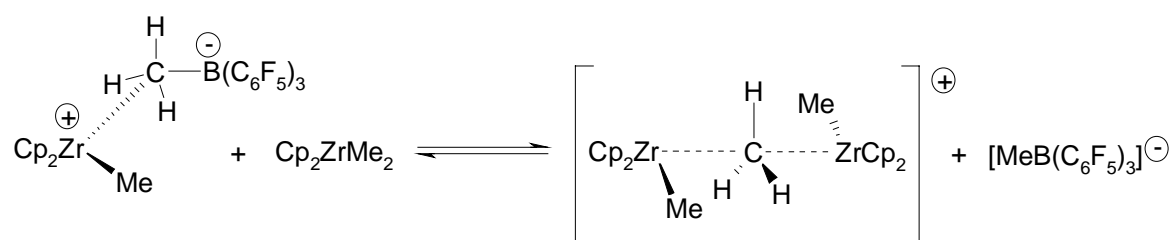


Abbildung 2-10: Gleichgewichtsreaktion: Bildung homodinuklearer Komplexe.

Auch mit den Zentralmetallen Titan und Thorium wurden homodinukleare Kationen erhalten. Bochmann beschreibt den Komplex $[(Ind)_2TiMe)_2(\mu-Me)]^+$ und Marks den Komplex $[(Cp^*_2ThMe)_2(\mu-Me)]^+$ [BOC-92, MAR-91].

Auch wenn die Aktivitäten der kationischen, MAO-freien Katalysatoren sehr hoch sind und Aktivitäten vergleichbarer Metallocendichlorid / MAO Systeme erreichen oder sogar übertreffen, ist ihre Lebensdauer aufgrund ihrer extremen Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen nur gering. Setzt man rein binäre Systeme aus Zirkoniumdialkylen und einem Kationisierungsreagenz ein, ist eine bestimmte Grenzkonzentration an Zirkoniumkomponente für eine Polymerisation erforderlich [FIN-97]. Unterhalb dieser Grenzkonzentration wird das Katalysatorsystem vollständig deaktiviert. Durch Zugabe von Aluminiumalkylen kann die benötigte Katalysatorkonzentration gesenkt und die Produktivität der Katalysatorsysteme gesteigert werden [CHI-94b, KAM-96]. Die Aluminiumkomponente wirkt ebenso wie das MAO als sogenannter *Scavenger*, der das Kation vor Verunreinigungen schützt.

Für den Einsatz als *Scavenger* erwiesen sich insbesondere Aluminiumalkyle mit Ethyl- oder höheren Alkylresten als günstig. Je kürzer die Alkylreste desto stärker neigen die Aluminiumalkyle in Gleichgewichtsreaktionen zur Adduktbildung mit dem aktiven Kation. Trimethylaluminium (TMA) bildet nahezu quantitativ hetero-

dinukleare Komplexe des Typs $[\text{Cp}_2\text{MMe}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) wie in Abbildung 2-11 dargestellt [BOC-94].



Abbildung 2-11: Bildung heterodinuklearer Komplexe aus einem Zirkoniumkation und Trimethylaluminium.

Weniger stabile Komplexe werden mit Triethylaluminium (TEA) erhalten. So beschreibt Bochmann die Hafniumkomplexe $[(\text{Cp}_2\text{HfEt})_2(\mu\text{-Et})]^+$ und $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\mu\text{-Et})_2\text{AlEt}_2]^+$. Die Tendenz zur Dissoziation steigt mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes. Deswegen sind in Polymerisationen die ethylverbrückten Komplexe aktiver als die methylverbrückten Komplexe [BOC-95]. Verbrückte kationische Metallocenspezies werden in Kapitel 4 und teilweise in Kapitel 5 dieser Arbeit näher beschrieben.

Die identischen Eigenschaften von Polymeren, die zum einen mit Zirconocen / MAO Systemen und zum anderen mit Zirconocen / Aluminiumalkyl / Kationisierungsreagenz erhalten wurden, dienen als weiterer Beweis dafür, daß in beiden Fällen ein Kation des Typs $[\text{Cp}_2\text{ZrAlkyl}]^+$ gebildet wird [RES-90].

Binäre Metallocenkatalysatorsysteme bestehend aus einem Metallocendialkyl und einem Kationisierungsreagenz werden großtechnisch aufgrund der Instabilität der Metallocendialkyle nicht eingesetzt. In den letzten Jahren wurden deswegen ternäre Katalysatorsysteme des Typs Metallocendichlorid / Aluminiumalkyl / kationerzeugendes Reagenz erforscht und für industrielle Zwecke optimiert. Metallocendichloride sind wenig feuchtigkeits- und luftempfindlich und lassen sich gut handhaben. Auf die Entwicklung der ternären Katalysatorsysteme wird ausführlich in Kapitel 5 eingegangen.

2.3 Reaktionsmechanismen

2.3.1 Kettenwachstumsreaktionen

Der Mechanismus der Ziegler-Natta-Katalyse ist seit ihrer Entdeckung Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, er gilt bis heute aber noch nicht als vollständig aufgeklärt. Übereinstimmend wird jedoch angenommen, daß der Mechanismus des Kettenwachstums über eine Olefinkoordination und anschließende Insertion des Olefins in eine Metall-Kohlenstoffbindung abläuft.

Die Probleme bei der Erforschung sind vielfältig. Olefine bilden Oligomere und Polymere. Durch die auftretenden Mehrfachinsertionen werden kinetische Reaktionsschemas und Untersuchungen kompliziert. Hinzu kommt, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten extrem schnell sind und sich dem diffusionskontrollierten Bereich annähern [BER-90]. Am aktiven Zentrum werden bis zu 46000 Polymerketten pro Stunde gebildet. Die Insertionsgeschwindigkeit pro Ethyleneinheit beträgt $3 \cdot 10^{-5}$ s und liegt im Bereich enzymatischer Reaktionen [KAM-96]. Die katalytisch aktiven Spezies sind schwer zu definieren, ihr genaues Aussehen und ihre Konzentration sind in der Regel unbekannt [BER-90].

Schon Ende der fünfziger Jahre wurde von Breslow [BRE-59] der *Kettenaufbaumechanismus* aus Abbildung 2-12 für homogene Metallocenkatalysatoren vorgeschlagen. Das Aluminiumalkyl hat in diesem Mechanismus die Aufgaben, das Metallocendichlorid zu alkylieren und durch anschließende Komplexierung eine positive Teilladung am Metallzentrum zu erzeugen. Der erste Reaktionsschritt ist die π -Komplexierung des Olefins an das Titan, wodurch die Ladung am Metall reduziert wird. Nachfolgend wird das Ethylen in die Metall-Alkylbindung insertiert. Breslow nahm an, daß es sich um eine konzertierte Reaktion handelt.

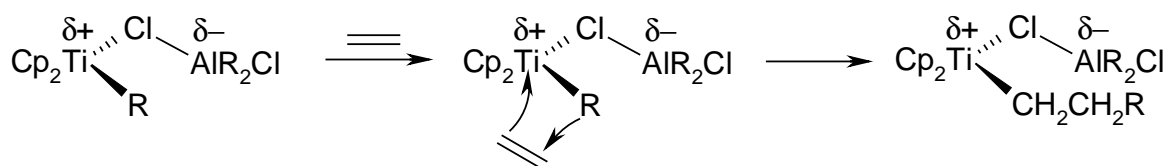
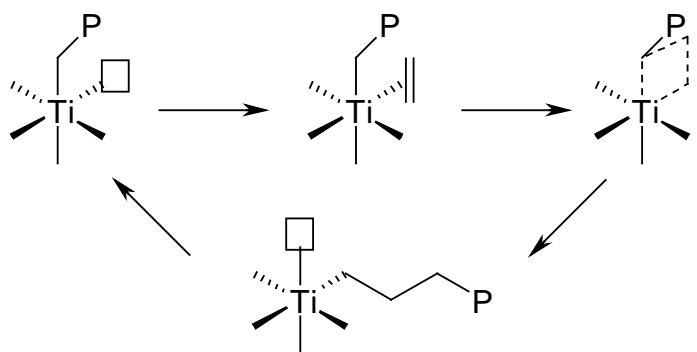


Abbildung 2-12: Kettenaufbaumechanismus nach Breslow.

Der Vorschlag von Breslow kommt dem bekannten monometallischen *Direktinsertions-Mechanismus* von Cossée und Arlman recht nahe, der sich für die heterogene Katalyse durchgesetzt hat und in Abbildung 2-13 dargestellt ist [COS-60a, COS-60b, COS64a, COS-64b].

Kettenwachstum:



Kettenabbruch:

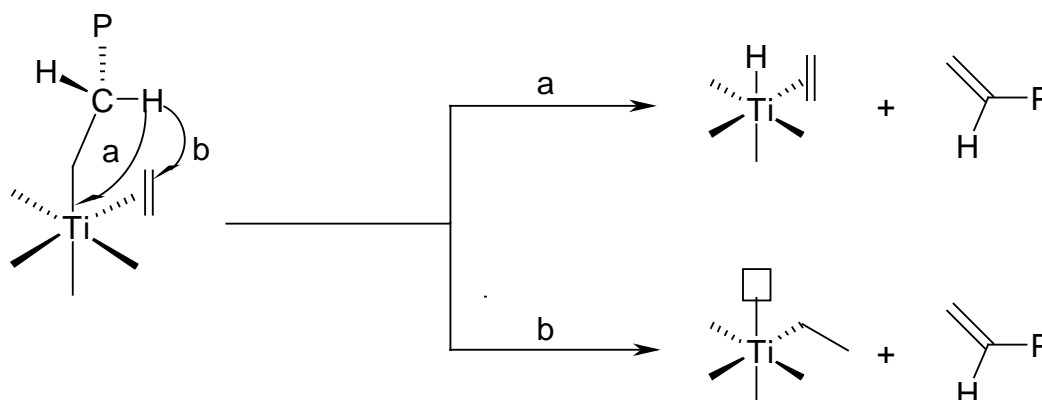


Abbildung 2-13: Der Cossée-Arlman-Mechanismus (P = Polymerkette, \square = freie Koordinationsstelle, H = Wasserstoff, Ti = Titan; alle freien Valenzen des Titans sind durch Chloratome abgesättigt, hier nicht dargestellt).

Das Aluminiumalkyl dient bei diesem Mechanismus zur Erzeugung der aktiven Katalysatorkomponente durch Alkylierung und Reduktion von Titan(IV) und nimmt an der eigentlichen Polymerisation nicht mehr teil. Der heterogene Katalysator besteht aus einem $TiCl_3$ Gitter, in dem alle Titanatome oktaedrisch von Chloratomen umgeben sind. Aktive Zentren liegen vor, wenn ein Chloratom aus der Oberfläche durch eine Alkylgruppe bzw. eine Polymerkette substituiert ist und sich in *cis*-Stellung zu dieser Alkylgruppe eine freie Koordinationsstelle befindet. Dieses „Loch“ in der Oberflächenschicht des Chlorgitters ermöglicht es einem Olefin, sich an das Zentralmetall durch eine π -Bindung anzulagern. Das Wachsen der Polymerkette erfolgt durch eine 1,2-Insertion des Monomeren mit anschließender

Wanderung der Kette an ihre ursprüngliche Koordinationsstelle [COS-60a, COS-64a]. Das Modell erklärt neben dem regioselektiven Einbau des Monomeren auch den Kettenabbruch durch Übertragung eines β -ständigen Wasserstoffatoms auf das Zentralmetall (Weg a) bzw. das koordinierte Olefin (Weg b). Van Looy und Rodriguez [LOO-66] erweiterten das Modell wieder auf einen bimetallichen Mechanismus, um den Einfluß verschiedener Cokatalysatoren auf die Polymerisation zu erklären. Ein weiteres Argument für ihre Vorstellungen war die Tatsache, daß die Entfernung des Aluminiumalkyls zu einer deutlichen Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit führte. Durch die anschließende Zugabe von neuem Aluminiumalkyl war die Polymerisationsgeschwindigkeit auf den alten Wert rückführbar.

Trotz der großen Akzeptanz des Cossée-Arlman-Mechanismus, gibt es einige Phänomene der Ziegler-Natta-Katalyse, die sich mit diesem Modell nicht erklären lassen. Ystenes [YST-91] hat die Schwachpunkte in seinen Arbeiten ausführlich dargelegt.

In der Literatur bekannte Reaktionsordnungen größer als eins bezüglich der Monomerkonzentration werden nur unzureichend wiedergegeben. Reaktionsgeschwindigkeiten, die für eine Copolymerisation von zwei Monomeren größer sind als die Reaktionsgeschwindigkeit der Homopolymerisation für jedes dieser Monomere, werden nicht erklärt. Im Reaktionsmedium können verschiedene Lewisbasen vorhanden sein, die mit dem Monomer um die freie Koordinationsstelle konkurrieren. Das Monomer liegt im Vergleich zu den Lewisbasen üblicherweise in großem Überschuß (10 bis 50 : 1) vor. Da Lewisbasen wesentlich stabilere Komplexe bilden als das Monomer sollten jedoch schon geringe Konzentrationen an Lewisbasen die Polymerisationsgeschwindigkeit stark herabsetzen, außer das Monomer wird bevorzugt koordiniert und es erfolgt keine Komplexbildung der Lewisbasen. Das Modell von Cossée und Arlman kann diesen Sachverhalt nicht erklären. Weiterhin bleibt die oktaedrische Koordination um das Metallzentrum trotz eines fehlenden Liganden erhalten. Quantenmechanische Berechnungen unterstützen die Annahme, daß beim Auftreten einer freien Koordinationsstelle eine weniger gespannte Anordnung angestrebt würde. Die weniger gespannte Geometrie würde den Angriff des Monomeren von zwei äquivalenten Seiten ermöglichen. Die größte Schwachstelle des Modells ist, daß es keine ausreichende Erklärung für stereospezifische Aspekte bei der Polymerisation von prochiralen Monomeren

liefert. Die isotaktische Polymerisation von α -Olefinen lässt sich nur mit der Annahme erklären, daß die Polymerkette nach jeder Insertion wieder in die Ausgangsstellung zurückwandern muß. Hierfür gibt es keine ausreichenden experimentellen Beweise. Auch der Befund, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit einer stereoselektiven Polymerisation über der einer nicht stereoselektiven Polymerisation liegt, widerspricht dem Wechsel der Polymerkette.

Um die mit dem Cossée-Arman-Mechanismus nicht erklärbaren Beobachtungen ausreichend beschreiben zu können, formulierte Ystenes einen *Trigger-Mechanismus*, der in Abbildung 2-14 dargestellt ist [YST-91, YST-93].

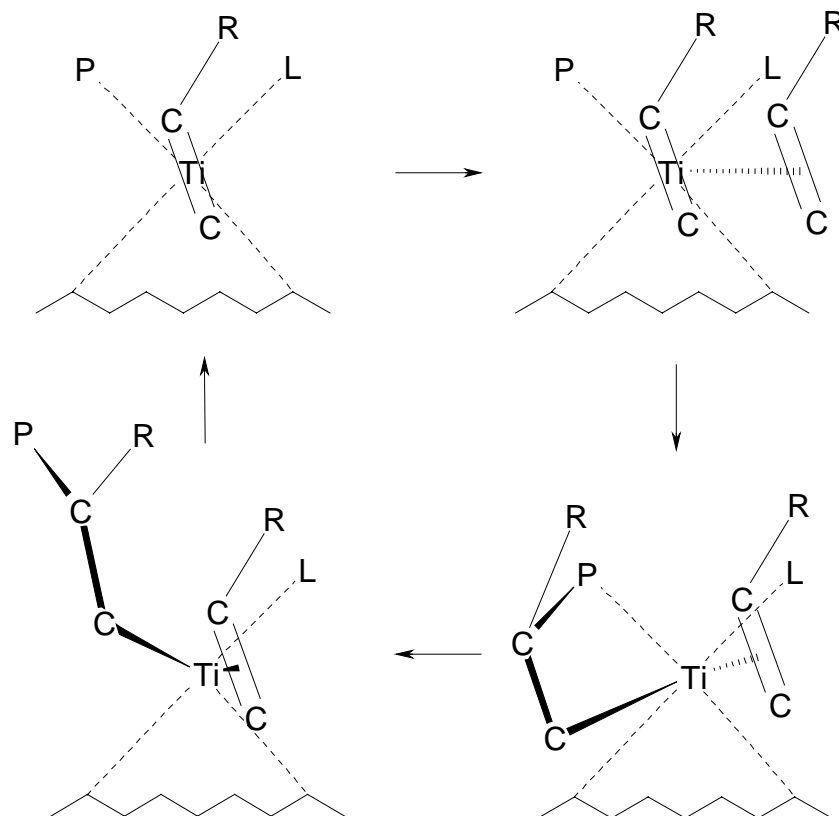


Abbildung 2-14: Der Trigger-Mechanismus für einen $MgCl_2$ geträgerten Ti-Katalysator. Der Komplex wird entlang der Alken-Metallachse betrachtet. Ein Ligand ist hinter dem Metallatom versteckt. (L = inerte Ligand: Cl, Ester, Alkoxy Gruppe; P = Polymerkette; R = Alkylseitengruppe des Monomeren).

Dieser galt ursprünglich für heterogene Polymerisationen, konnte aber auf homogene Systeme übertragen werden. Die Insertion eines Monomeren in die Polymer-Metallbindung erfolgt nicht oder nur sehr langsam, wenn kein zweites Monomermolekül anwesend ist, das diesen Schritt „triggert“. Durch den sofortigen Eintritt eines zweiten Monomermoleküls vor jeder Insertion, ist das aktive Zentrum wäh-

rend der Polymerisation die ganze Zeit abgeschirmt. Den Übergangszustand beschreibt Ystenes als einen pseudo-siebenfach koordinierten Komplex, in dem zwei Monomere und das Zentralmetall miteinander in Wechselwirkung stehen. Weiterhin nimmt er an, daß immer das zuerst komplexierte und nicht das eintretende Monomer in die Kette insertiert wird. Die Polymerkette und die anderen Liganden sind in diesem Modell unbeweglich, es kommt zu keiner Fünfach-Koordination um das Zentralmetall und die Polymerkette muß nicht wandern. Da immer ein zweites Monomer für die Insertion benötigt wird und sich somit in der unmittelbaren Nähe des aktiven Zentrums befindet, können viele Monomereinheiten hintereinander eingebaut werden. Durch die Anwesenheit des zweiten Monomers beim Übergangszustand lassen sich auch Reaktionsordnungen bezüglich des Monomeren von größer als eins erklären. Außerdem ist die vakante Stelle gut gegen den Angriff von Lewisbasen geschützt. Letztlich wird durch die Wechselwirkung der beiden Monomereinheiten die Stereochemie des gebildeten Polymeren bei Verwendung prochiraler Monomere deutlich. Der Einfluß des komplexierten Monomers bestimmt die Ausrichtung des eintretenden Monomers. Die Stereochemie der Insertion wird festgelegt, sobald das eingetretene Monomer komplexiert wird.

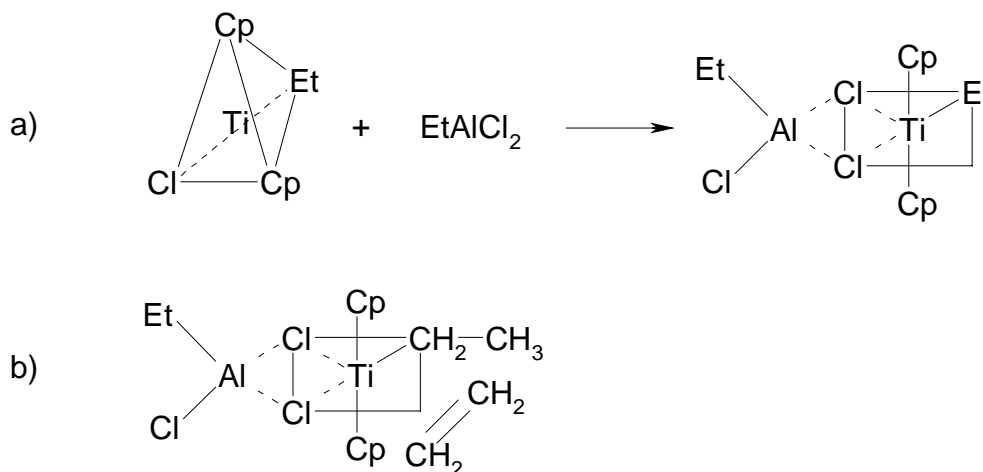


Abbildung 2-15: Modellvorstellung nach Olivé. a) Übergang von tetraedrischer zu oktaedrischer Umgebung des Titans bei der Komplexbildung. b) Oktaedrischer Komplex und Anlagerung eines Ethylenmoleküls.

Die Vorstellungen, die sich aus den Modellen der heterogenen Katalyse entwickelten, bildeten auch die Grundlage für Modelle der homogenen Metallocenkatalyse. Olivé und Henrici-Olivé [OLI-67, OLI-69] untersuchten das Modellsystem $\text{Cp}_2\text{ZrEtCl} / \text{AlEtCl}_2$ bezüglich Reduktion und Polymerisation, um einen genaueren Einblick in die Art und Wirkungsweise der reaktiven Stelle in den gebildeten Kom-

plexen zu bekommen. Sie konnten einen Mechanismus mit einem bimetallicsen oktaedrischen Übergangszustand nachweisen (Abbildung 2-15). Die Komplexbildung und Insertion des Monomeren sollte entsprechend den Vorstellungen von Cossée und Arlman erfolgen.

1978 stellten Green und Rooney einen neuen Mechanismus für die stereospezifische Polymerisation von Olefinen mit Ziegler-Natta Katalysatoren [GRE-78, ROO-78] auf, der eng an die Olefin Metathese angelehnt ist. Da sie keine Beweise für eine direkte Insertion des Olefins in die Metall-Kohlenstoffbindung fanden, postulierten sie als ersten Schritt eine oxidative 1,2-Wasserstoffverschiebung vom α -Kohlenstoffatom der Polymerkette auf das Zentralmetall (Abbildung 2-16). Dabei wird ein Metall-Alkylidenhydrid erzeugt, an das ein Olefin koordinieren kann. Über ein Metallacyclobutan und anschließende reduktive Eliminierung wird die Polymerwachstumssequenz abgeschlossen.

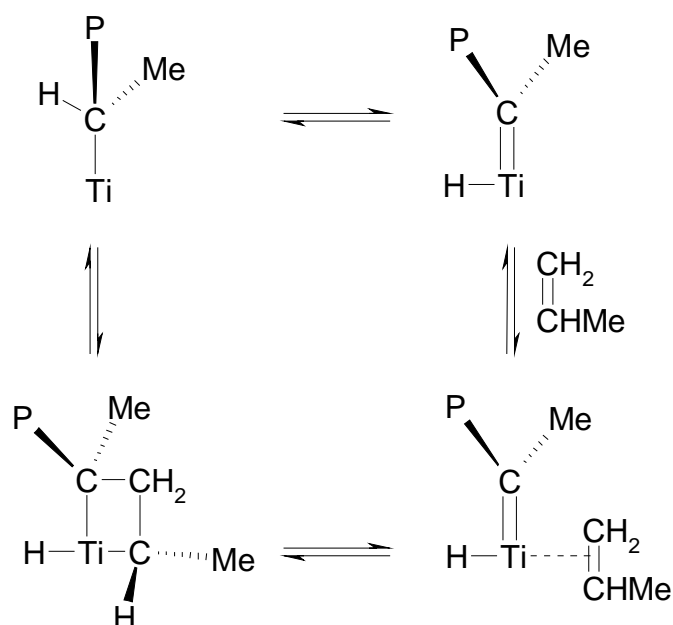


Abbildung 2-16: Der Green-Rooney-Mechanismus (P = Polymerkette, Ti = Titan.)

Der *Green-Rooney-Mechanismus* liefert im Gegensatz zum Mechanismus von Cossée und Arlman eine gute Erklärungsmöglichkeit für die Stereochemie bei Propylenpolymerisationen, da die Methylgruppe des Propylens *cis* oder *trans* zur Polymerkette bezüglich des Metallacyclobutans stehen kann.

Green konnte 1982 in der Kristallstruktur von $(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)TiCl_3Me$ erstmals direkt eine α -Wasserstoff-Metall Wechselwirkung nachweisen [GRE-82]. Für

diese Art Wechselwirkungen wurde der Terminus „agostisch“ (griech.: „an sich selbst festhaltend“) eingeführt. Folgearbeiten von Rooney [ROO-83], Brookhart und Green [BRO-83] führten schließlich zu dem *modifizierten Green-Rooney-Mechanismus* in Abbildung 2-17. Während des Katalysezyklus wird das aktive Metallzentrum durch α -agostische Wechselwirkungen stabilisiert. Da das agostische Wasserstoffatom gleichzeitig eine Bindung zum Metall und zum α -Kohlenstoffatom ausbildet, handelt es sich um eine kovalente zwei-Elektronen-drei-Zentren Bindung. Dabei wirkt das Wasserstoffatom als Elektronendonator für das kationische Zentralatom der Metallocenspezies, das den Akzeptor bildet. Zahlreiche Versuche mit deuterierten Alkenen konnten die postulierten α -agostischen Wechselwirkungen im Übergangszustand der Monomerinsertion experimentell bestätigen [BER-90, BRI-90, GRU-96, JOR-94].

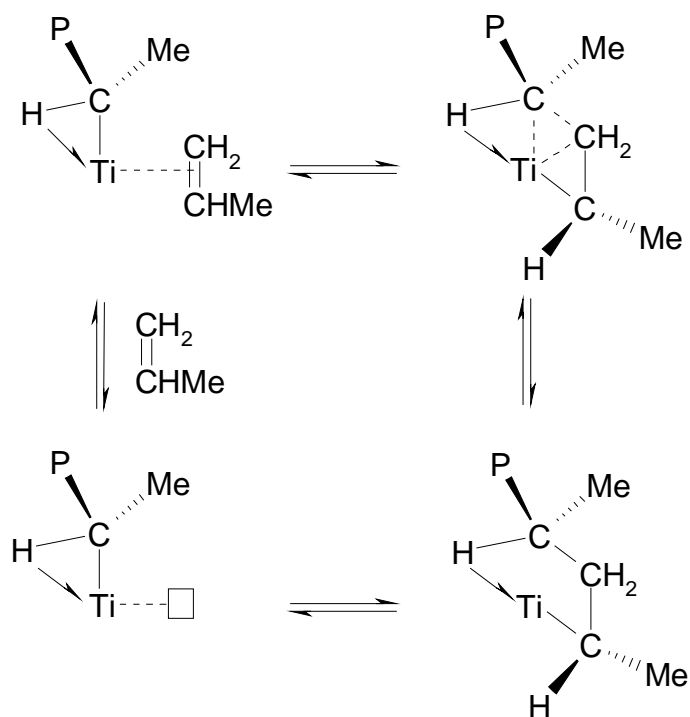


Abbildung 2-17: Der modifizierte Green-Rooney-Mechanismus.

Der modifizierte Green-Rooney-Mechanismus stellt faktisch ein Intermediat zwischen dem Cossée-Arlman und dem Green-Rooney-Mechanismus dar.

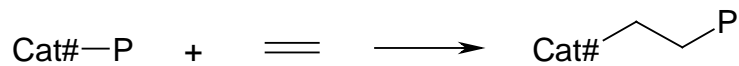
2.3.2 Kettenabbruchsreaktionen

Generell gibt es drei Reaktionen, die zu einem Kettenabbruch bei der Polymerisation von Ethylen führen, die β -Wasserstoffübertragung auf das Metallzentrum, die β -Wasserstoffübertragung auf ein Monomer und die Alkylgruppenübertragung auf ein Aluminiumzentrum. Während der Polymerisation kommt es außerdem zur spontanen Deaktivierung aktiver Katalysatorzentren. Abbildung 2-18 gibt eine Übersicht über die möglichen Reaktionen.

Die β -Wasserstoffübertragung auf das Metallzentrum oder β -Wasserstoffeliminierung (Reaktion b) wurde lange Zeit in der Literatur als der dominierende Übertragungsmechanismus bei der Ethylenpolymerisation angesehen [CHI-90, BER-90]. Dabei wird ein β -Wasserstoffatom der Polymerkette auf das Zentralmetall übertragen, so daß eine Polymerkette mit einer endständigen Vinylgruppe und ein Zirkoniumhydridkation entsteht. Das Hydridkation ist weiterhin polymerisationsaktiv und kann wieder Ethylen in die Metall-Wasserstoffbindung insertieren. Grundlage für diesen Übertragungsschritt sind β -agostische Wechselwirkungen eines Wasserstoffatoms mit dem Zentralmetall. Jordan konnte diese Wechselwirkungen in Modellsubstanzen des Typs $[\text{Cp}'_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{R}(\text{PMe}_3)]^+$ und $[\text{Cp}'_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{R}(\text{RCN})]^+$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse und in Lösung durch NMR nachweisen [JOR-90, JOR-93, JOR-94]. Später wurden diese Wechselwirkungen durch theoretische Berechnungen von Ziegler und Mitarbeitern belegt [ZIE-94].

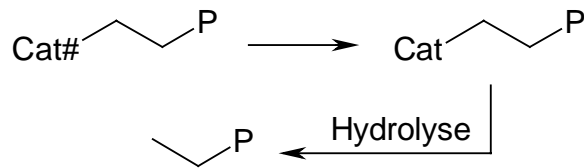
Gleichzeitig konnte Ziegler zeigen, daß die β -Wasserstoffeliminierung ungünstig ist, da sie stark endotherm verläuft. Nach seinen Arbeiten ist die β -Wasserstoffübertragung auf ein komplexiertes Monomermolekül (Reaktion c) die wahrscheinlichere Kettenabbruchsreaktion [ZIE-95]. Diese führt ebenfalls zu einer Polymerkette mit einer endständigen Vinylgruppe. Am weiterhin polymerisationsaktiven Kation verbleibt ein Alkylrest. Diese Reaktion steht meistens in Konkurrenz zur β -Wasserstoffeliminierung. So fand Tsutsui bei der Propylenhomo- und bei der Ethylen-Propylen-Copolymerisation mit dem Katalysatorsystem $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 / \text{MAO}$ neben der β -Wasserstoffeliminierung als dominierenden Abbruchsschritt die β -Wasserstoffübertragung auf das Propylen [TSU-89].

Kettenwachstum:

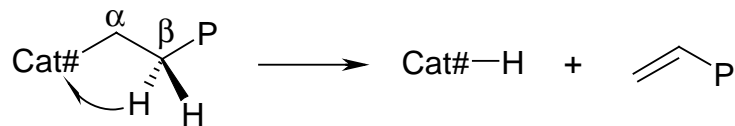


Kettenabbruchreaktionen:

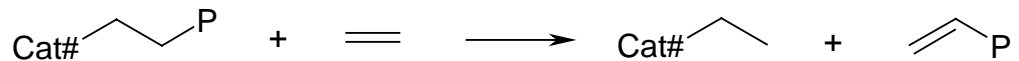
a) Spontane Deaktivierung



b) Abspaltung durch β -H-Eliminierung



c) Abspaltung durch Übertragung auf eine Monomereinheit



d) Abspaltung durch Übertragung auf ein Aluminiumalkyl

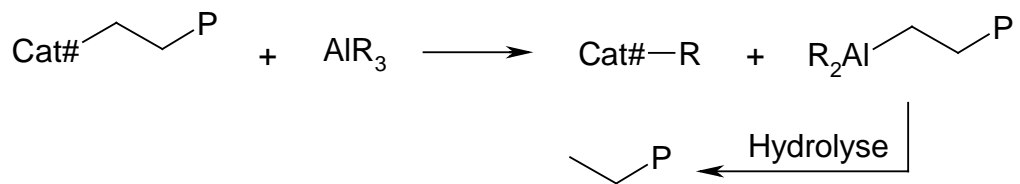


Abbildung 2-18: Die wichtigsten Kettenwachstums und -abbruchschritte in der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation (P = Polymerkette, $\text{Cat}\#$ = aktives Zentrum, Cat = deaktiviertes Zentrum, R = Alkylrest, H = Wasserstoff, Al = Aluminium).

Die Kettenübertragung auf das Aluminium (Reaktion d) spielt als Kettenabbruchsreaktion nur eine untergeordnete Rolle [CHI-90]. Ein Alkylrest wird vom Aluminium auf das Zentralmetall und die Polymerkette vom Zentralmetall auf das Aluminium übertragen. Nach der hydrolytischen Aufarbeitung trägt die Polymerkette eine gesättigte Endgruppe.

Resconi konnte in Ethylenpolymerisationen mit den binären Katalysatorsystemen $\text{Cp}^*_2\text{ZrX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}, \text{Me}$) / AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$) eine Kettenübertragung auf das Aluminium nachweisen. Die Häufigkeit der Übertragungen nimmt in der Reihenfolge $\text{Me} > \text{Et} \gg \text{Bu}^i$ ab [RES-90, RES-91]. Waymouth fand bei Cyclopolymerisationen von 1,5-Hexadien, daß die Übertragung auf das Aluminium die dominierende Abbruchreaktion ist [WAY-92].

Als spontane Deaktivierung werden Vorgänge beschrieben, bei denen das aktive Zentrum in eine inaktive Form überführt wird, die nicht weiter polymerisationsaktiv ist. Dadurch sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit. Der Prozeß beinhaltet die Reduktion während Polymerisationen bei hohen Temperaturen oder die Reaktion mit Verunreinigungen. Nach der hydrolytischen Aufarbeitung werden Polymere mit gesättigten Endgruppen erhalten. Heutige Metallocen Katalysatorsysteme sind bei niedrigen Temperaturen auch nach mehreren Stunden gleichbleibend aktiv, ohne daß eine meßbare Deaktivierung stattfindet [KAM-96].

Aufschluß über die vorwiegend vorliegenden Übertragungsmechanismen gibt die NMR spektroskopische Untersuchung an niedermolekularen Polymeren, indem die Signale für die unterschiedliche Endgruppen quantitativ ausgewertet werden. Übertragungsreaktionen sind wichtig, um die Molmassen von Polymerprodukten zu steuern. Das Molekulargewicht ist abhängig vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion zur Geschwindigkeitskonstante der Polyinsertionsreaktion. Generell wird mit steigender Temperatur die Übertragungsreaktion, im Vergleich zur Polyinsertion begünstigt, d. h. die Molmassen fallen mit zunehmender Temperatur ab [RIE-95].

2.3.3 Kettenverzweigungsreaktionen und Doppelbindungen

Typische Strukturelemente von Ethylenhomopolymeren sind neben Kurz- und Langkettenverzweigungen Vinyliden- und trans-Vinylidendoppelbindungen.

Wie in Abbildung 2-19 dargestellt, entsteht eine Kurzkettenverzweigung durch Übertragung eines β -Wasserstoffatoms auf eine Ethyleneinheit und anschließende Reinsertion der abgespaltenen Polymerkette in die Metall-Kohlenstoffbindung. Eine Kurzkettenverzweigung ist somit faktisch eine Ethylgruppe, die aus der Haupt-

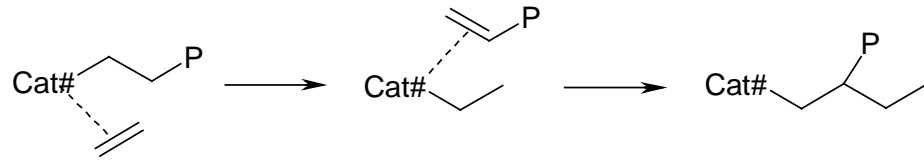
kette abzweigt. Um Langkettenverzweigungen zu erzeugen, muß der Katalysator Polymerketten mit endständiger Vinylgruppe bilden und diese *Makromonomere* in die wachsende Polymerkette insertieren. Um dies zu erreichen, müssen die Polymerisationsbedingungen so gewählt werden, daß eine hohe Polymerkonzentration und nur eine geringe Ethylenkonzentration im Reaktor vorliegt. Desweiteren spielt auch die Temperatur und das Reaktionsmedium eine wichtige Rolle [SEP-98, SEP-99]. Typischerweise werden etwa 0,1 bis 3 Langkettenverzweigungen pro 1000 C Atome erreicht [ZIE-97].

Kommt es nach der Entstehung von Kurz- oder Langkettenverzweigungen am aktiven Zentrum zu keiner weiteren Ethyleninsertion, sondern sofort zu einer β -Wasserstoffübertragung auf das Zentralmetall, werden endständige Vinylidendoppelbindungen gebildet. Diese sind sterisch so abgeschirmt, daß sie nicht weiter reagieren können.

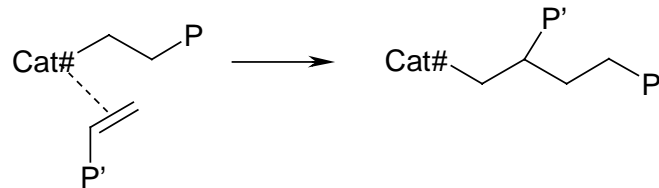
Überträgt eine Polymerkette mit einer endständigen Vinylgruppe ein α -Wasserstoffatom auf die am aktiven Zentrum gebundene wachsende Polymerkette, dann entsteht eine Polymerkette mit endständiger Methylgruppe und ein aktiver Komplex mit einer gebundenen Vinyleinheit. Der Mechanismus verläuft nach Ziegler, indem zuerst ein Ethylen Addukt gebildet wird. Dieses Addukt durchläuft einen Übergangszustand mit vier Zentren. Durch eine σ -Bindungs Metathese Reaktion des Olefins entsteht das Vinylmetallocen, das sich über β -agostische Wechselwirkungen stabilisiert [ZIE-94, ZIE-95]. Durch Insertion weiterer Ethyleneinheiten werden *trans*-Vinylidendoppelbindungen entlang der Polymerkette ausgebildet.

Verzweigungen:

a) Kurzkettenverzweigungen

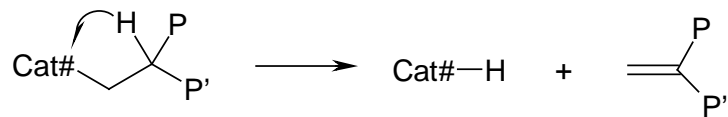


b) Langkettenverzweigungen



Doppelbindungen:

a) Vinylidendoppelbindung



b) trans-Vinylidendoppelbindung

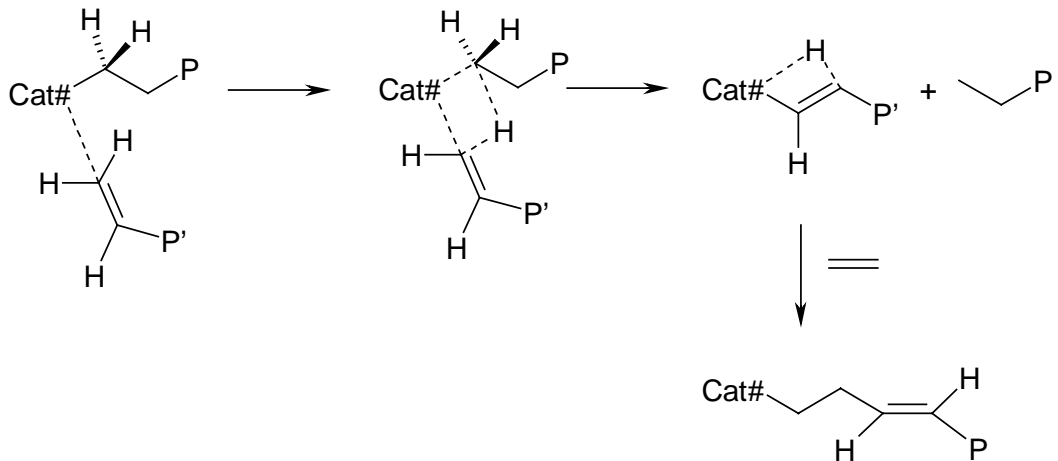


Abbildung 2-19: Entstehung von Verzweigungen und Doppelbindungen in Ethylenhomopolymeren. (P, P' = Polymerketten, Cat# = aktives Zentrum, H = Wasserstoff).

3 Experimentelle und praktische Arbeiten

3.1 Eingesetzte Materialien

Für alle Untersuchungen und die Polymerisationsversuche kamen die NMR spektroskopisch reinen Metallocendichloride Cp_2ZrCl_2 (Aldrich) und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ (BASF AG) ohne weitere Aufreinigung zum Einsatz. Als kationerzeugendes Reagenz diente NMR spektroskopisch reines $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ von der BASF AG. Alle Feststoffe wurden unter Argon 4.8 aufbewahrt.

Die Aluminiumalkyle TiBA und TEA der Firma Aldrich wurden für die Polymerisationsversuche ohne weitere Reinigung verwendet.

Da die eingesetzten ternären Katalysatorsysteme extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, mußten alle verwendeten Lösungsmittel und das Ethylen sorgfältig aufgereinigt werden.

Toluol und *n*-Hexan, die einem technischen Reinheitsgrad entsprachen, wurden 3 h über Kalium / Natrium-Legierung refluxiert, bevor sie durch Destillation von der Legierung abgetrennt wurden. Deuterobenzol wurde 24 h über Calciumhydrid gerührt und durch Umkondensieren vom Trocknungsmittel abgetrennt. Die gereinigten Flüssigkeiten wurden in Vorratsgefäßen unter Argon 4.8 aufbewahrt.

Ethylen 2.8 der Firma Linde wurde Stahlflaschen entnommen und zum Entfernen von Wasser- und Sauerstoffspuren zuerst über Molsieb (4 Å) und dann über einen kupferhaltigen Katalysator (BASF Typ R3-11) geleitet. Dadurch wurde der Sauerstoffgehalt von 20 ppm auf 3 ppm abgesenkt. Eine ständige Überprüfung erfolgte durch einen Sauerstoffanalysator (Aeromat 4125) der Firma Syland.

3.2 Präparative Arbeiten

Generell erfolgten alle Präparationsschritte unter Argon, um Luft und Feuchtigkeit auszuschließen. Zur Anwendung kamen nur Lösungsmittel, die nach den im Abschnitt 3.1 beschriebenen Methoden getrocknet wurden. Die Katalysatorsysteme

wurden nach Standardprozeduren präpariert, die hier beispielhaft dargestellt werden.

3.2.1 Präparation der Proben für die NMR Untersuchungen

3.2.1.1 Präparation einer NMR-Probe zur Untersuchung der Umsetzung eines Metallocendichlorids mit TiBA

Für $[Al] / [Zr]$ Verhältnisse kleiner als 10 wurden verdünnte Stammlösungen aus TiBA und Deuterobenzol angesetzt.

$29,5 \cdot 10^{-3}$ g ($5,3 \cdot 10^{-5}$ mol) $Ph_2C(CpFlu)ZrCl_2$ aufgeschlämmt in 0,5 ml Deuterobenzol, werden mit 0,13 ml ($5,3 \cdot 10^{-4}$ mol) purem TiBA versetzt ($[Al] / [Zr] = 10$) und 20 min bei Raumtemperatur gerührt [WIE-96], bis eine klare gelbe Lösung vorliegt. Diese wird direkt im NMR vermessen.

3.2.1.2 Präparation einer NMR Probe zur Untersuchung der Umsetzung von Metallocendichlorid / TiBA Mischungen mit $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$

$125,8 \cdot 10^{-3}$ g ($2,3 \cdot 10^{-4}$ mol) $Ph_2C(CpFlu)ZrCl_2$ aufgeschlämmt in 2 ml Deuterobenzol, werden mit 5,7 ml ($2,3 \cdot 10^{-2}$ mol) TiBA versetzt ($[Al] / [Zr] = 100$) und 20 min bei Raumtemperatur gerührt [WIE-96], bis eine klare gelbe Lösung vorliegt.

$184,0 \cdot 10^{-3}$ g ($2,3 \cdot 10^{-4}$ mol) $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ ($[B] / [Zr] = 1$) aufgeschlämmt in 2 ml Deuterobenzol, werden bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt, so daß zwei klare farblose Phasen entstehen.

Die Metallocendichlorid / TiBA Lösung wird auf 60 °C erhitzt und unter Rühren heiß zu der Boratlösung gegeben. Unter lebhafter Gasentwicklung und sofortigem Farbumschlag von gelb nach dunkelgrün fällt der aktive Komplex als dickflüssiges Öl aus. Nach 1 min ist die Reaktion abgeschlossen. Nach dem Abkühlen wird die überstehende braungelbe klare Lösung abdekantiert und das Öl zweimal mit 1,5 ml Deuterobenzol extrahiert. Es werden 0,5 bis 1,0 ml des dunkelgrünen Öls erhalten und im NMR vermessen.

3.2.1.3 Präparation einer NMR Probe zur Untersuchung der Umsetzung von $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit TiBA

$252,0 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ ($3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, aufgeschlämmt in 1 ml Deuterobenzol, werden bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt, so daß zwei klare farblose Phasen entstehen. Bei 60°C werden zu dieser Lösung unter Rühren und starker Gasentwicklung $0,32 \text{ ml}$ ($1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) TiBA gegeben ($[\text{B}] / [\text{Al}] = 4$). Nach dem Abkühlen wird eine klare Lösung erhalten, 12 h gerührt und im NMR vermessen.

3.2.1.4 Präparation einer NMR Probe zur Untersuchung der Umsetzung von *N,N*-Dimethylanilin mit TiBA

$0,05 \text{ ml}$ ($3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) PhNMe_2 werden in 1 ml Deuterobenzol mit $0,1 \text{ ml}$ ($3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) TiBA versetzt und die Reaktionslösung im NMR vermessen.

3.2.2 Präparation der Katalysatorsysteme für die Polymerisation

Um Wägeungenauigkeiten zu minimieren, wurde in allen Fällen zunächst eine Stammlösung durch Umsetzung des Metallocendichlorids mit TiBA frisch präpariert und nur ein Teil dieser Lösung zum aktiven Katalysator umgesetzt.

$16,3 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ ($2,92 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ gelöst in 12,0 ml Toluol, werden mit $1,5 \text{ ml}$ ($6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) TiBA versetzt ($[\text{Al}] / [\text{Zr}] = 200$) und 20 min bei Raumtemperatur gerührt [WIE-96]. $1,8 \text{ ml}$ der Stammlösung werden zu einer Lösung aus $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ ($5,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$) $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($[\text{B}] / [\text{Zr}] = 1,3$ [SCH-99]) in 28,2 ml Toluol gegeben und vor dem Einsatz mindestens 1,5 h gerührt.

3.2.3 Präparation von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ mit Bu^iMgCl

Zu einer Lösung von $1,169 \text{ g}$ ($2,1 \text{ mmol}$) $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ in THF werden bei 0°C $1,05 \text{ ml}$ ($2,1 \text{ mmol}$) Bu^iMgCl getropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wechselt die Farbe der Lösung von dunkelrot nach orange. Nach 6 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das orange-gelbe Produkt 3 mal mit 20 ml Diethylether gewaschen. Der Ether wird im Vakuum entfernt und das Pro-

dukt in 50 ml *n*-Hexan gelöst. Die Lösung wird über eine Säule aus Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 0,131 g (226,5 µmol, 10,8 %) $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ als gelbes Pulver erhalten.

3.3 Polymerisationsversuche mit ternären Katalysatorsystemen

3.3.1 Versuchsaufbau

Der Aufbau der Hochdruckanlage ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Die Anlage wird während des Versuchs rechnergesteuert überwacht und kann kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden. Zur Steuerung wird ein ATARI 1040ST Computer und ein in der Programmiersprache GFA-BASIC geschriebenes Programm verwendet, das im Arbeitskreis Luft entwickelt wurde.

Kernstück der Anlage ist ein Rührautoklav, der ein Volumen von 100 ml besitzt und für Drücke bis 250 MPa und Temperaturen bis 300 °C ausgelegt ist. Die schnelle Durchmischung des Reaktorinhaltes erfolgt über einen Sechsstab-Rührer mit Magnetkupplung, die von einem drehzahlverstellbaren Elektromotor angetrieben wird. Die gereinigten Monomere werden über die Rührerwelle, die Katalysatorlösung und weitere Lösungsmittel von der Seite in den Reaktor gefördert. Der Reaktor wird durch einen elektronisch regelbaren Heizmantel beheizt, und die Wandtemperatur durch ein seitlich am Reaktor angebrachtes NiCr / Ni-Thermoelement über einen Regler gesteuert. Die Innentemperatur des Reaktors wird mit einem weiteren NiCr / Ni-Thermoelement gemessen und zur Verfolgung der Reaktion am Computer registriert. Den Reaktionsdruck erfaßt ein seitlich angebrachtes Federrohrmanometer, das ebenfalls an den Computer angeschlossen ist. Als Sicherung vor zu hohen Drücken, wie sie zum Beispiel bei einer Zersetzung des Reaktionsgemisches auftreten, dient eine Berstsicherung, die für 200 MPa ausgelegt ist und den Reaktorinhalt in die Abluft entspannt. An der Unterseite des Reaktors befinden sich zwei weitere Heizungen, die zur Erwärmung des Auslaßventils und der zu dem Auslaßventil führenden Hochdruckrohre dienen. Beide werden von einem Heizregler auf einer Temperatur von 170 °C gehalten. Bis zum Erreichen des notwendigen Reaktionsdrucks bleibt das Auslaßventil verschlossen

und regelt bei Überdruck computergesteuert durch kurzzeitiges Öffnen den Druck im Reaktor auf $\pm 1\%$ genau. Über den Auslaß wird das Reaktionsgemisch entspannt und das Polymer als Schmelze zusammen mit nicht reagierten Monomeren in ein Vorlaufgefäß abgeschieden. Mittels eines Probenwechslers können bis zu sieben Proben in verschiedenen Gefäßen gesammelt werden. Nicht umgesetztes Ethylen bzw. Comonomer und das Lösungsmittel werden der Abluft zugeleitet.

Das verwendete Ethylen (Linde 2.8) wird Stahlflaschen entnommen und über zwei Säulen mit Molekularsieb (4 Å) und einem kupferhaltigen Katalysator (BASF Typ R3-11) geleitet. Über einen für Ethylen geeichten Massendurchflußregler wird das Gas einem Kompressor zugeführt. Für die Kompression des Ethylens stehen zwei Hochdruckkompressoren zur Verfügung, die für einen Maximaldruck von 250 MPa bzw. 300 MPa ausgelegt sind. Das auf Betriebsdruck komprimierte Ethylen wird über eine Zwischenkühlung kontinuierlich dem Rührautoklaven zugeführt.

Flüssiges Comonomer kann aus einem Vorratsgefäß mit 10 bar Stickstoff Überdruck entnommen und über einen Massendurchflußregler einer Hubkolbenpumpe zugeführt werden. Nach Erreichen des gewünschten Betriebsdrucks vermischt es sich vor dem Reaktor mit dem verdichteten Ethylen. Bei der Pumpe handelt es sich um eine Flüssigkeitsmembranpumpe der Firma Orlita, Modell MHR 150/7, die für Drücke bis 300 MPa ausgelegt ist.

Die Katalysatorlösung wird unter Stickstoff in eine 10 ml Hochdruckspritzenpumpe der Firma Nova vorgelegt. Da der Katalysator hoch konzentriert ist, wird er vor dem Reaktor mit *n*-Hexan verdünnt. Die Verdünnung der Katalysatorlösung gewährleistet einen gleichmäßigen Zustrom des Katalysators in den Reaktor, da die Polymerbildung in der Rohrleitung des Katalysators und am Katalysatoreinlaß unterdrückt wird.

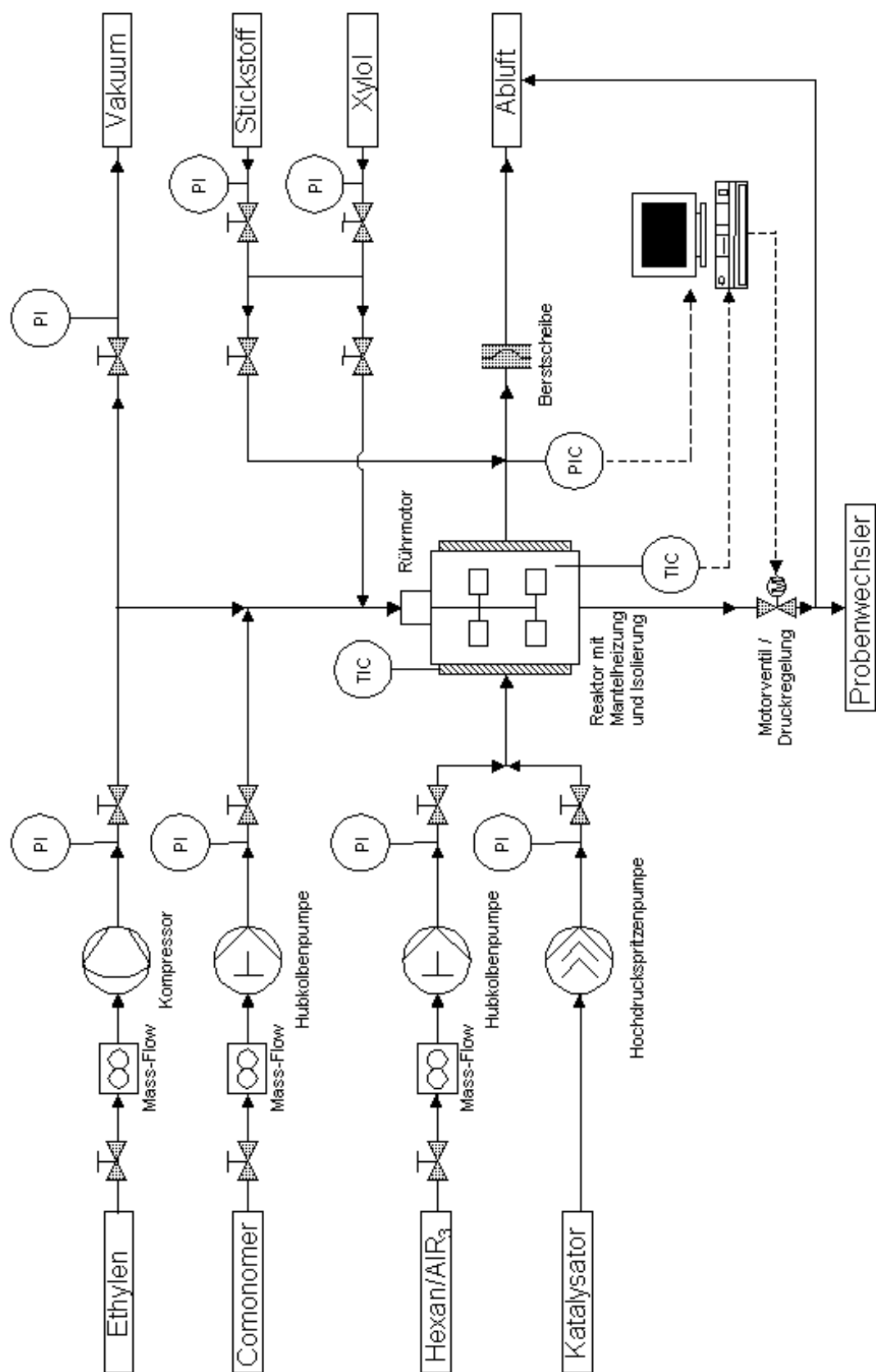


Abbildung 3-1: Fließschema der Pilotanlage zur Polymerisation von Ethylen mit Comonomeren unter hohen Drücken und Temperaturen.

Das *n*-Hexan wird unter Argon mit gewünschten Mengen an TiBA versetzt und in ein Vorratsgefäß umgefüllt. Aus dem Vorratsgefäß wird die *n*-Hexan / TiBA Lösung mit 10 bar Stickstoff Überdruck entnommen und über einen Massendurchflußregler einer Hubkolbenpumpe, baugleich zur Comonomerpumpe, zugeführt. Nach Komprimierung auf den gewünschten Betriebsdruck vermischt es sich vor dem Reaktor mit dem Katalysator.

Bei allen Massendurchflußreglern handelt es sich um Liqui-Flow Modelle der Firma Bronkhorst Hi-Tech.

3.3.2 Die Versuchsdurchführung

Der auf Versuchstemperatur aufgeheizte Reaktor wird zunächst mit Stickstoff gespült, um Luft zu verdrängen und alle Zuleitungen auf freien Durchgang zu prüfen, und anschließend evakuiert.

Über einen Menüpunkt im Steuerprogramm können die vorzugebenden Einstellungen der Massendurchflußmesser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Zulaufs und der Verweilzeit bei gewünschtem Reaktionsdruck und gewünschter Reaktionstemperatur ermittelt werden. Das Programm berechnet aus der Eingabe der Katalysatorkonzentration und der gewählten Zirkoniumkonzentration im Zulauf die Vorschubgeschwindigkeit der Katalysatorpumpe. Die Vorschubgeschwindigkeit kann während eines Versuches über die Tastatur manuell gesteuert werden, falls sich die gewählte Katalysatorkonzentration als zu niedrig bzw. zu hoch erweisen sollte.

Nach Eingabe aller versuchsrelevanten Daten werden an den Massendurchflußreglern für Ethylen, Comonomer und Hexan die zuvor berechneten Ströme eingestellt und alle Pumpen und der Kompressor auf Reaktionsdruck gebracht. Der Reaktor wird mit Ethylen bis auf 10 MPa über den Reaktionsdruck gefüllt. Am Computer wird eine Initiierung des Auslaßventils durchgeführt, d.h. das Ventil öffnet soweit, bis der Druck um 2,5 MPa abgefallen ist.

Das Steuerprogramm wird gestartet, und die Ethylen-, Comonomer- und Hexanleitungen werden nacheinander geöffnet, während das Programm automatisch

den gewünschten Druck regelt. Bleiben die Einstellungen an den Massendurchflußreglern konstant und sind die Druckschwankungen abgeklungen, wird die Katalysatorzudosierung gestartet. Nach einer vom Katalysatorsystem abhängigen Anlaufzeit, macht sich der Polymerisationsbeginn durch eine Erhöhung der Temperatur im Reaktor aufgrund der freiwerdenden Reaktionswärme bemerkbar. Durch Variation der eindosierten Katalysatormenge oder der Manteltemperatur des Reaktors wird der Reaktorinhalt auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Bleibt das Temperatur- und Druckprofil drei bis fünf Verweilzeiten lang konstant, hat sich ein stationärer Zustand im Reaktionsverlauf eingestellt, und es können mittels des Probenwechslers bis zu sieben Proben genommen werden.

In Abbildung 3-2 ist der zeitliche Temperatur- und Druckverlauf eines typischen Polymerisationsversuches abgebildet.

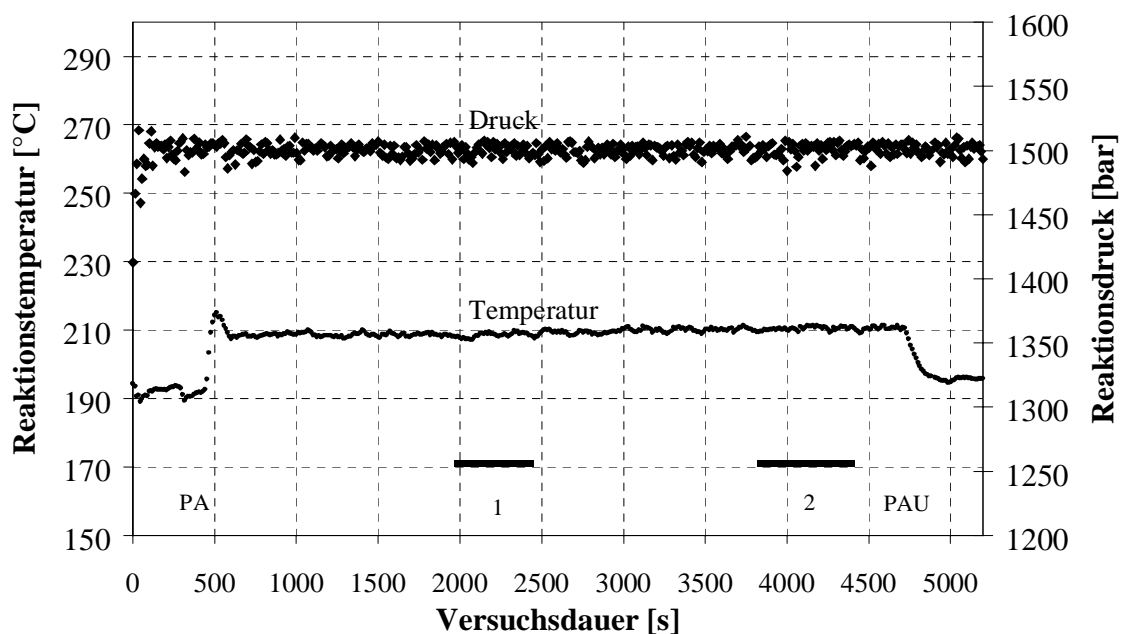


Abbildung 3-2: Versuchsbild einer Hochdruckpolymerisation (* Reaktionsdruck, • Reaktionstemperatur, PA = Katalysator an, PAU = Katalysator aus, 1, 2 = Probenahmen).

Die Reaktionstemperatur auf der linken Ordinate und der Reaktionsdruck auf der rechten Ordinate sind über der Versuchsdauer aufgetragen. Nach 500 s sind Temperatur und Druck konstant und der Beginn der Katalysatorzudosierung, dargestellt durch das Symbol PA, kann erfolgen. Es kommt nach kurzer Zeit zu einem starken Anstieg der Reaktionstemperatur, die sich nach einem leichten Überspringen auf 210 °C einstellt. Sind die Polymerisationsbedingungen über drei bis fünf Verweilzeiten konstant, werden zwei Proben genommen, die in der Abbildung

durch schwarze Balken und die Ziffern 1 und 2 gekennzeichnet sind. Zu Ende des Versuches wird die Katalysatorzudosierung gestoppt (Buchstaben PAU), und die Reaktionstemperatur fällt auf den ursprünglichen Wert. Die vom Computer berechneten Werte der mittleren Reaktionstemperatur, des mittleren Reaktionsdrucks, der Zusammensetzung des Zulaufs und der Menge an eingesetztem Katalysator der einzelnen Polymerproben sind in der Abbildung nicht dargestellt. Die erhaltenen Polymerproben werden zerkleinert, homogenisiert und stehen für weitere Analysen zur Verfügung.

3.4 Analysen der Polymerproben

Polyethylene besitzen je nach Versuchsbedingungen und Katalysatoreigenschaften unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften, die über einen weiten Bereich variieren können. Eine Unterscheidung und Charakterisierung ist nach Schmelzbereich, Dichte und mittlerer Molmasse möglich. Die Untersuchung der erhaltenen Polymerproben erfolgte in dieser Arbeit mit nachfolgend beschriebenen Standardverfahren.

3.4.1 Schmelzpunkte

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde die Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC-Analyse) verwendet. Dabei wird der Wärmestrom als Funktion der Temperatur erfaßt. Alle Messungen wurden mit einer DSC 60 Einheit der Firma Perkin Elmer durchgeführt, deren Meßzelle mit Indium geeicht wurde.

Eine Polymermenge im Milligrammbereich wurde in einem Aluminiumtiegel verschlossen und gegen einen leeren Aluminiumtiegel als Referenz gemessen. Zur Eliminierung der thermischen Vorgeschichte wurde die Polymerprobe bis über die Schmelztemperatur aufgeheizt und wieder abgekühlt. Für die eigentliche Analyse wurde der Probe und der Referenz ein bestimmter Wärmestrom nach einem festgelegten Temperaturprogramm zugeführt. Schmilzt das Polymer, entsteht durch die Schmelzenthalpie eine Wärmedifferenz zwischen der Probe und der Referenz. Die erhaltene Meßkurve besitzt eine Fläche, die proportional zu der Schmelzenthalpie der Probe ist.

Da Polymere keine einheitliche Kettenlänge und somit ein breites Schmelzintervall haben, ist in dieser Arbeit das Maximum der Meßkurve als Schmelzpunkt gewählt worden. Diese Meßwerte sind am wenigsten von Fehlern behaftet, die durch unterschiedliche Auswertungen der DSC Kurven entstehen können.

3.4.2 Dichtebestimmung

Die Dichte von Polymeren wird nach der Auftriebsmethode (DIN 53 479) ermittelt. Dazu werden Polymerfolien verwendet, die frei von Luftblasen sein müssen. Die Polymerfolien wurden bei 180 °C bei einem Preßdruck von 1,5 MPa mit einer hydraulischen Presse der Firma Weber hergestellt. Zur Berechnung der Polymerdichte aus der Differenzwägung der Folienmasse in Luft und in Isododekan wurde eine Waage der Firma Satorius (A120S) mit integriertem Dichteberechnungsprogramm genutzt. Die Anzeigegenauigkeit der Waage war 0,0001 g, die Genauigkeit der Dichtemessungen betrug $\pm 0,006 \text{ g/cm}^3$. Aus den Messungen wird mit Gleichung 3-1 die Dichte berechnet.

$$\rho = \frac{W \cdot \rho_1}{W - W_1} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

ρ = Polymerdichte [g/cm^3]

ρ_1 = Dichte von Isododekan [g/cm^3]

W = Polymergewicht in Luft [g]

W_1 = Polymergewicht in Isododekan [g]

3.4.3 Bestimmung der Molmassenverteilungen

Die Molekulargewichtsverteilung der Polymeren wurde mit Hilfe der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmt. Dabei werden die Makromoleküle durch ein stationäres, poröses Medium nach ihrem hydrodynamischen Volumen separiert. Moleküle mit hoher Molmasse besitzen ein großes hydrodynamisches Volumen und werden vor niedermolekularen Molekülen eluiert, da sie nicht in die Poren der stationären Phase diffundieren können.

Die für die Analysen verwendete Anlage der Firma Waters 150C Plus besteht aus zwei hintereinander geschalteten Styragelsäulen der Firma Polymer Standard

Services als stationärem Medium und einem Differentialrefraktometer (RI 150) als Detektor. Die Polymerproben wurden als 0,1 Gew.% Lösungen in 1,2,4-Trichlorbenzol injiziert und mit 1,2,4-Trichlorbenzol bei 140 °C und einem Fluß von 1 ml / min eluiert.

Vor den Analysen wurden Eichmessungen mit eng verteilten Polyethylenstandards bekannter Molmassen durchgeführt. Die verschiedenen Elutionsvolumina wurden mit den Molmassen korreliert, um eine Eichkurve zu erzeugen. Das maximale Elutionsvolumen wurde mit einer geringen Menge Xylol bestimmt, das als kleinstes Molekül zuletzt eluiert wird.

Zur Berechnung der mittleren Molmassen M_n , M_w und der Polydispersität Q (Gleichungen 3-2 bis 3-4) wurde das Programm „PSS GPC Version 4“ unter Verwendung der jeweiligen Kalibrierkurve verwendet.

$$M_n = \frac{\sum_P n_P \cdot M_P}{\sum_P n_P} = \frac{\sum_P w_P}{\sum_P \frac{w_P}{M_P}} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

$$M_w = \frac{\sum_P w_P \cdot M_P}{\sum_P w_P} = \frac{\sum_P n_P \cdot M_P^2}{\sum_P n_P \cdot M_P} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

w_P = Gewichtsanteil der Moleküle mit dem Polymerisationsgrad P [g]

M_P = Molmasse der Moleküle mit dem Polymerisationsgrad P [g/mol]

n_P = Zahl der Moleküle mit dem Polymerisationsgrad P [-]

M_n = Zahlenmittel der Molmasse [g/mol]

M_w = Massenmittel der Molmasse [g/mol]

$$Q = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

4 NMR Untersuchungen an ternären Katalysatorsystemen

4.1 Stand der Forschung

Nachdem entdeckt wurde, daß Metallocenkationen Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen sind, wurde weltweit intensive Forschung betrieben, um die Natur der aktiven Zentren besser zu verstehen. Die historische Entwicklung zu den heutzutage hochaktiven Systemen ist in Kapitel 2.2 ausführlich beschrieben. Allgemein anerkannt ist, daß aktive Metallocenkationen des Typs $[L_2MR]^+$ aus Metallocendialkylen L_2MR_2 ($M = Ti, Zr, Hf$; $L =$ auf Cyclopentadienyl basierender verbrückter oder nicht verbrückter Ligand, $R =$ Alkyl, Benzyl) und einem kationerzeugenden Reagenz (z. B.: $B(C_6F_5)_3$, $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ oder $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$) generiert werden können. Die voluminösen, schwach koordinierenden Anionen $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ oder $[B(C_6F_5)_4]^-$ stabilisieren die hoch elektrophilen Kationen [BOC-96, BRI-95, JOR-91].

Diese binären Systeme haben für industrielle Anwendungen den Nachteil, daß die meisten der aktiven Zentren mit Verunreinigungen reagieren. Ternäre Katalysatorsysteme, die auf einem Metallocendichlorid, einem Aluminiumalkyl und einem kationerzeugenden Reagenz basieren, sind unempfindlich gegen diese Katalysatorgifte und leichter zu handhaben [CHI-92, CHI-94a, CHI-94b, NAG-97]. Aus diesem Grund werden diese Katalysatorsysteme bevorzugt in technischen Polymerisationen angewendet [LUF-98, YAN-99a, YAN-99b]. Einen ausführlichen Überblick über die Entwicklung der ternären Katalysatorsysteme gibt Kapitel 5.1 und Kapitel 5.2. Im Gegensatz zu der exakt definierten Bildung der aktiven Metallocenspezies in den binären Katalysatorsystemen (vgl. Kapitel 2.2) ist über den Aktivierungsmechanismus bei den ternären Katalysatorsystemen nur wenig bekannt. Aus diesem Grund muß eine Optimierung aller Parameter der Aktivierungsprozedur empirisch vorgenommen werden. Im Normalfall erfolgt die Aktivierung des Metallocendichlorids durch aufeinanderfolgende Reaktion mit einem großen Überschuß Aluminiumalkyl und 1 bis 2 Äquivalenten eines kationerzeugenden Reagenz (siehe Abbildung 5-1). Somit umfaßt der Aktivierungsmechanismus mindestens zwei

Schritte, die als Alkylierung des Metallocendichlorids und nachfolgende Bildung der kationischen Metallocenspezies postuliert werden [CHI-94a, CHI-94b].

Schon in den 70'er Jahren zeigten Sinn und Kaminsky, daß die Reaktion von Cp_2ZrCl_2 mit TEA abhängig vom eingesetzten $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis zu einer Serie von verschiedenen Metallocenspezies führt [KAM-75a, KAM-75b]. In neueren Veröffentlichungen von Brintzinger und Mitarbeitern wurde der Alkyltausch zwischen TMA und 15 verschiedenen Metallocendichloriden LLZrCl_2 untersucht (siehe Kapitel 4.2.1) [BRI-98]. Bochmann und seine Mitarbeiter entdeckten den vollständigen Abbau des Boratanions $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ durch Reaktion des Metallocenaktivators $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}^i$). Sie postulierten die Bildung von kurzlebigen „ $[\text{AlR}_2]^+$ “ Kationen um den Mechanismus zu erklären (vgl. Kapitel 4.3.1.1) [BOC-98].

In früheren Arbeiten wurde bereits der Einfluß des $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnisses in ternären Katalysatorsystemen $\text{LLZrCl}_2 / \text{TiBA} / [\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ auf die Aktivität in Hochdruck- und Lösungspolymerisationen untersucht [LUF-98]. Weitergehend bestand das Interesse herauszufinden, ob es einen Einfluß des $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnisses auf die Bildung der aktiven Zentren in dieser Art von Katalysatorsystemen gibt. Dazu wurde mit Hilfe der NMR Spektroskopie erforscht, welche Rolle die Menge des TiBA Überschusses bei der Alkylierung und Aktivierung spielt. Als Modellsysteme wurden das *ansa*-Metallocen $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ und das nicht verbrückte Cp_2ZrCl_2 ausgewählt. Ausführliche NMR Daten können im Anhang (Kapitel 7) nachgeschlagen werden.

4.2 NMR Untersuchungen am System Metallocendichlorid / TiBA

Zunächst wurde die Umsetzung von Cp_2ZrCl_2 und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ mit TiBA untersucht, um herauszufinden, welchen Einfluß die Aluminiumkonzentration auf das Produktspektrum der Alkylierung ausübt. Dazu wurde das $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis von 0 schrittweise auf über 10 Äquivalente erhöht und die Lösung anschließend NMR spektroskopisch untersucht. Die Präparation erfolgte in allen Fällen wie unter Kapitel 3.2.1 beschrieben. Alle Spektren sind gegen das Lösungsmittel Deuteroben-

zol kalibriert (^1H NMR: 7,20 ppm, ^{13}C NMR: 128,00 ppm) und wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 20 °C vermessen.

4.2.1 Einfluß des [Al] / [Zr]-Verhältnisses auf $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ / TiBA

Um den Einfluß des [Al] / [Zr]-Verhältnisses auf die Alkylierung von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ zu untersuchen, wurden zunächst NMR Spektren des reinen monoalkylierten Produkts $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ aufgenommen. $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ wurde durch Umsetzung des Metallocendichlorids mit dem Grignardreagenz Bu^iMgCl als gelbes Pulver erhalten (Abbildung 4-1). Die Präparation erfolgte wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben.

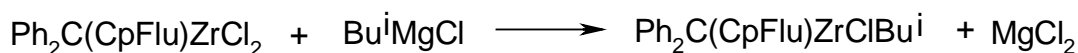


Abbildung 4-1: Grignardreaktion zur Präparation von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$.

Im Gegensatz zum C_s symmetrischen $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ besitzt $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ ein chirales Metallzentrum, da das Zirkonium vier verschiedene Liganden bindet. Aus diesem Grund sind die Methylengruppe und die beiden Methylgruppen des Isobutylrestes diastereotop. Dies hat zur Folge, daß die CH_3 Gruppen des $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ im ^1H NMR jeweils zwei Resonanzen zeigen und die CH_2 Gruppe ein ABX Muster bei -0,80 und -1,11 ppm mit einer Kopplungskonstante $^2J_{\text{AB}}$ von 13,0 Hz erzeugt (Abbildung 4-2, Mitte). Nach Zugabe von 3 Äquivalenten TiBA zu einer frisch präparierten Lösung von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ in Deutero-benzol zeigt sich keine entscheidende Veränderung im ^1H NMR Spektrum (Abbildung 4-2, oben). Es sind nur die Resonanzen des chiralen Metallocens und die Signale des TiBA im Spektrum zu sehen.

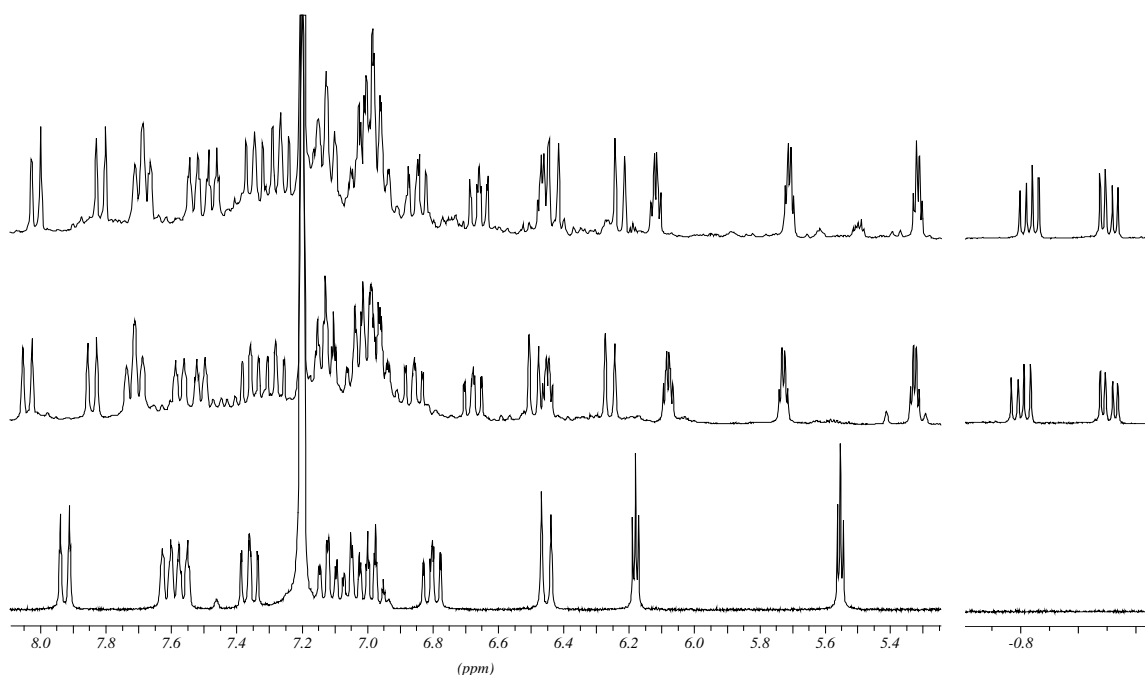


Abbildung 4-2: ^1H NMR Spektren von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ (unten), $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ (Mitte) und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i + 3$ Äquivalente TiBA (oben). Resonanzbereich zwischen $-0,6$ und $5,2$ ppm nicht abgebildet (enthält die Resonanzen des TiBA).

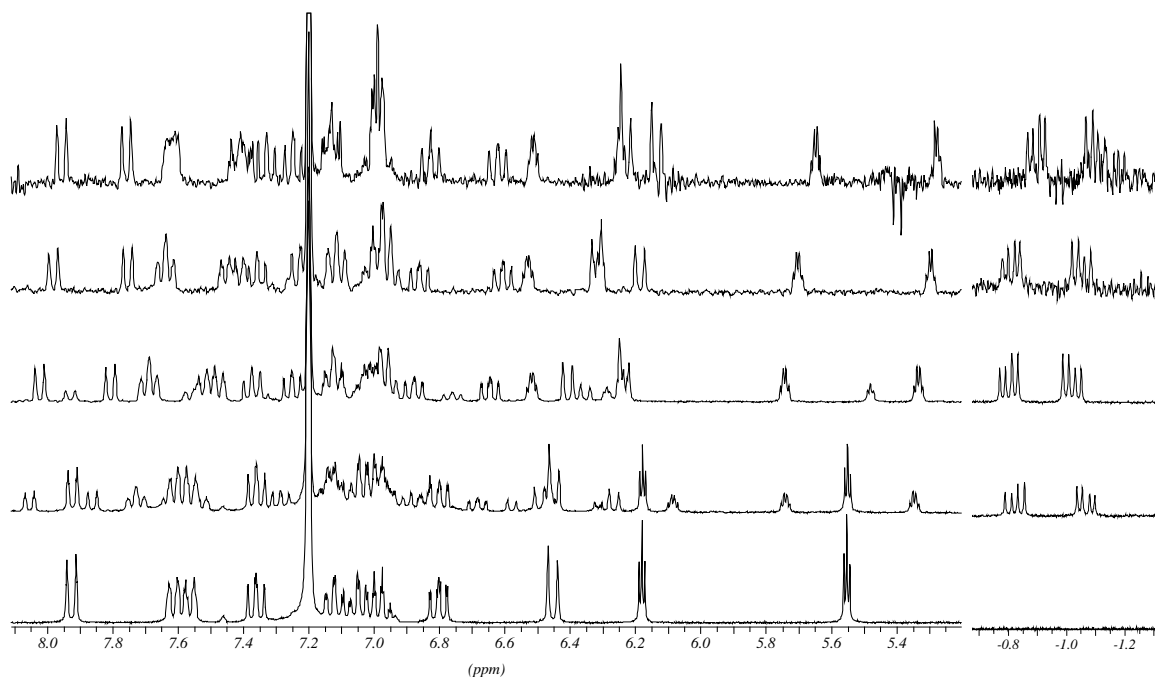


Abbildung 4-3: ^1H NMR Spektren von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ umgesetzt mit 0, 2, 5, 10 und 50 Äquivalenten TiBA (von unten nach oben). Resonanzbereich zwischen $-0,6$ und $5,2$ ppm nicht abgebildet (enthält die Resonanzen des TiBA).

Um den Einfluß des $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnisses auf die Alkylierung von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ zu untersuchen, wurden Lösungen von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ in Deuterobenzol mit 0, 2, 5, 10 und 50 Äquivalenten TiBA umgesetzt und NMR spektroskopisch

untersucht. In Abbildung 4-3 sind die ^1H NMR Spektren übereinander dargestellt. Die Spektren zeigen, daß nur der mono-Isobutyl Komplex $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ gebildet wird. Auch mit einem $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis von 50 entsteht kein anderes Produkt. Die Spektren, die mit $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnissen von 2 und 5 aufgenommen wurden zeigen noch Resonanzen des $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$. Erst ab einem $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis von 10 wird das Metallocendichlorid vollständig umgesetzt.

Aus dieser Beobachtung läßt sich auf ein Gleichgewicht der Isobutyl Austauschreaktion zwischen $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ und TiBA schließen (Abbildung 4-4).



Abbildung 4-4: Gleichgewichtsreaktion: Alkylierung von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ mit TiBA.

Brintzinger und Mitarbeiter haben Austauschreaktionen von Metallocendichloriden mit TMA untersucht. Sie fanden, daß die Reaktionen ausschließlich zu den monomethyl monochloro Komplexen LLZrMeCl führen. Auch mit großem Überschuß TMA wurden keine Dimethylkomplexe LLZrMe_2 nachgewiesen. Sie variierten das $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis und berechneten die Gleichgewichtskonstanten für 15 verschiedene Metallocendichloride. [BRI-98a]. Die Berechnungen basierten auf der Annahme, daß keine heterodinuklearen Assoziate gebildet werden, die das Gleichgewicht überlagern.

In der Reihe unserer NMR Experimente zeigte die CH_2 Gruppe des Isobutyl Restes von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ im ^{13}C NMR eine große, schrittweise Verschiebung der Resonanz von 73,6 auf 85,4 ppm, wenn das $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis von 0 über 2 und 5 auf 10 erhöht wurde. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß in einer Gleichgewichtsreaktion $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i \cdot \text{AlBu}_3^i$ Komplexe gebildet werden, die die Elektronendichte am Metallzentrum über Zr-Cl-Al Brücken herabsetzen.

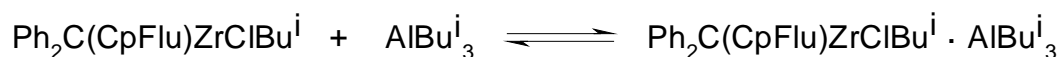


Abbildung 4-5: Gleichgewichtsreaktion: Bildung von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i \cdot \text{AlBu}_3^i$.

Die Spektren in Abbildung 4-3 zeigen minimale Verschiebungen der Resonanzen unter $\Delta 0,1$ ppm mit steigendem $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis. Diese kleinen Verschiebungen könnten auf die Änderung der Polarität der Lösung durch die Erhöhung des TiBA Anteils zurückgeführt werden und sind kein sicherer Indikator für die Bildung

von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i\cdot\text{AlBu}^i_3$ heterodinuklearen Dimeren. Deswegen scheint nur die Verschiebung der Resonanz der gebundenen CH_2 Gruppe im ^{13}C NMR ein sicherer Indikator für die Bildung von $\text{LLZrClR}\cdot\text{AlR}_3$ Assoziaten zu sein.

Die Umsetzung der Metallocendichlorid / TiBA Mischung mit dem Aktivator $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zum polymerisationsaktiven Komplex wird bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt (vgl. Kapitel 4.3 und die Präparation in Kapitel 3.2.1). Um festzustellen, ob die Temperatur einen Einfluß auf das Produktspektrum bei der Alkylierung hat, wurde eine Lösung von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ / TiBA mit einem $[\text{Al}]$ / $[\text{Zr}]$ -Verhältnis von 10 nach der Alkylierung für 10 Minuten auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und danach im NMR vermessen. Das ^1H NMR Spektrum zeigt keine Veränderung gegenüber den Spektren der Lösungen, die bei Raumtemperatur präpariert wurden. Die monoalkylierte Spezies ist das einzig nachweisbare Produkt.

4.2.2 Einfluß des $[\text{Al}]$ / $[\text{Zr}]$ -Verhältnisses auf Cp_2ZrCl_2 / TiBA

Um den Einfluß des $[\text{Al}]$ / $[\text{Zr}]$ -Verhältnisses auf die Alkylierung von Cp_2ZrCl_2 zu untersuchen, wurden Lösungen von Cp_2ZrCl_2 in Deutero-Benzol mit 0,5, 1, 2, 5, 10 und 20 Äquivalenten TiBA umgesetzt und im NMR vermessen. In Abbildung 4-6 sind die ^1H NMR Spektren übereinander dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die interessanten Resonanzen der entstehenden Produkte zwischen 6 und 5,5 ppm sowie zwischen -0,7 und -2,5 ppm gespreizt und überhöht abgebildet. Der ausgeblendete aliphatische Bereich enthält im wesentlichen die Signale des nicht umgesetzten TiBA.

Reines Cp_2ZrCl_2 zeigt im ^1H NMR Spektrum nur eine Resonanz für die Wasserstoffatome der Cyclopentadienylringe bei 5,93 ppm. Nach der Umsetzung mit 0,5 Äquivalenten TiBA zeigt sich im Spektrum neben der Ausgangsverbindung nur ein Produkt bei etwa 5,84 ppm. Mit 1, 2 und 5 Äquivalenten TiBA sind bis zu drei neue Produkte in der Lösung nachweisbar, wobei eine vollständige Umsetzung des Metallocendichlorids erst ab einem $[\text{Al}]$ / $[\text{Zr}]$ -Verhältnis von 5 vorliegt.

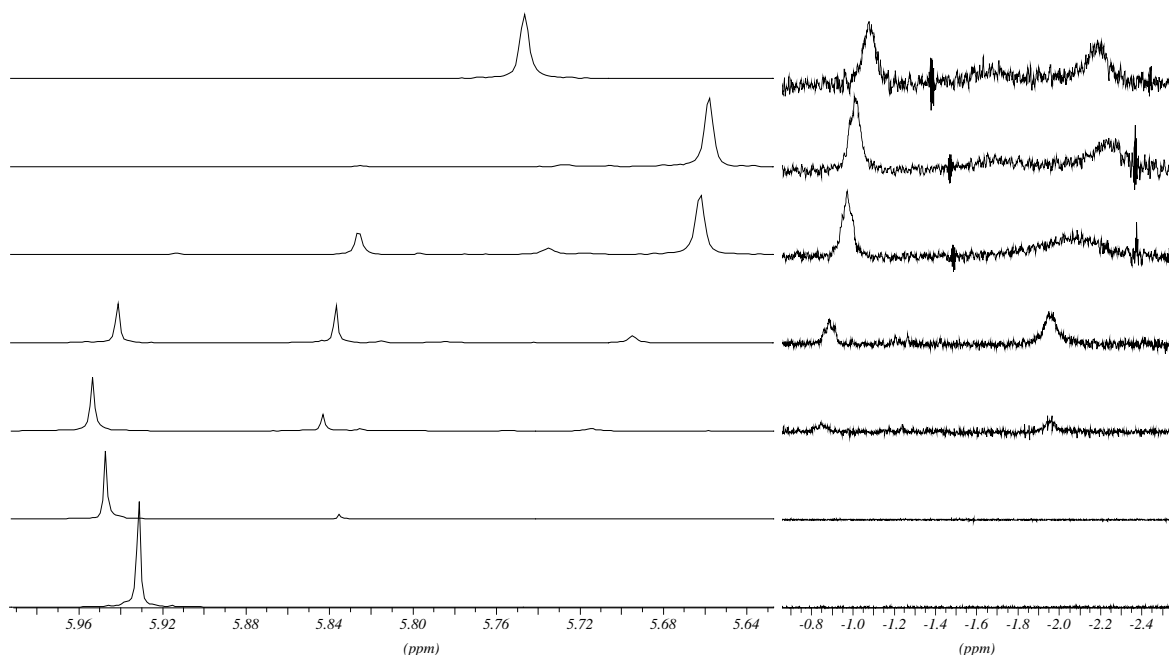


Abbildung 4-6: ^1H NMR Spektren von Cp_2ZrCl_2 umgesetzt mit 0, 0,5, 1, 2, 5, 10 und 20 Äquivalenten TiBA (von unten nach oben). Resonanzbereich zwischen -0,7 und 5,6 ppm nicht abgebildet (enthält die Resonanzen des TiBA).

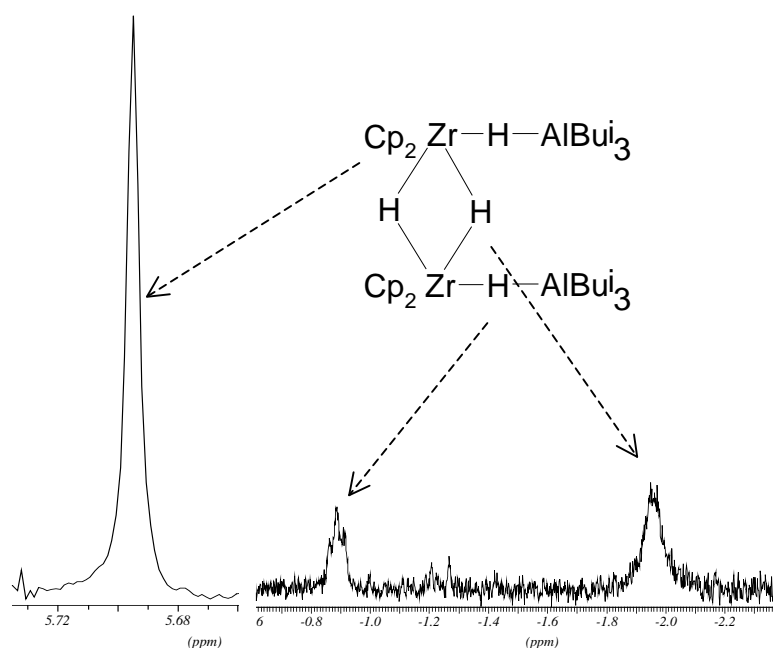


Abbildung 4-7: ^1H NMR Resonanzen von $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\cdot\text{AlBu}_3]_2$ ($[\text{Al}] / [\text{Zr}] = 2$). Resonanzbereich zwischen -0,6 und 5,6 ppm nicht abgebildet (enthält die Resonanzen des TiBA).

Mit $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnissen von 10 und 20 ist nur noch eine Metallocenspezies im Spektrum erkennbar. Dieses Produkt konnte aufgrund spektroskopischer Daten, die von $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\cdot\text{TMA}]_2$ aus der Literatur bekannt sind [WAI-72] als $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\cdot\text{AlBu}_3]_2$ identifiziert werden. Es handelt sich um einen dimeren Metal-

locenkomplex, der Zr-H-Zr und Al-H-Al Brücken enthält. Im ^1H NMR Spektrum zeigen die verbrückten Wasserstoffatome charakteristische Signale bei -0,9 und -1,95 ppm. Das Signal bei -0,9 ppm hat starken Triplettcharakter während das Signal bei -1,95 ppm sehr breit ist, was an Austauschprozessen liegen könnte (Abbildung 4-7). Der analoge Komplex $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\cdot\text{TMA}]_2$, der durch Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2]_n$ mit TMA präpariert wurde, zeigt fast dasselbe ^1H NMR Spektrum. Die reine Verbindung wird als thermisch instabil beschrieben und zersetzt sich schon bei Raumtemperatur [WAI-72]. Im Gegensatz dazu liegt $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\cdot\text{AlBu}^i_3]_2$ in der Reaktionslösung mehrere Tage lang unverändert vor, was dem Überschuß TiBA in der Lösung zugeschrieben werden kann. Es kann angenommen werden, daß bei der Bildung von $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\cdot\text{AlBu}^i_3]_2$ als Zwischenprodukt $\text{Cp}_2\text{ZrBu}^i_2$ auftritt (Abbildung 4-8).

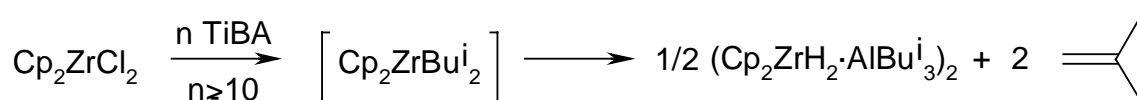


Abbildung 4-8: Bildung von $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\cdot\text{AlBu}^i_3]_2$.

Tatsächlich läßt sich im NMR Spektrum ein gewisser Anteil Isobuten nachweisen und bei einem $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis von 2 sind drei Hauptprodukte im Spektrum erkennbar (vgl. Abbildung 4-6). Zwei der Cp-Signale lassen sich nicht umgesetztem Cp_2ZrCl_2 und $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\cdot\text{AlBu}^i_3]_2$ zuweisen aber auch unter Verwendung der ^{13}C NMR Daten konnte keines der Cp-Signale einem Isobutyl Komplex wie $\text{Cp}_2\text{ZrBu}^i_2$, $\text{Cp}_2\text{ZrClBu}^i$ oder $\text{Cp}_2\text{ZrH}^i\text{Bu}$ zugeordnet werden. Zu einem gewissen Teil wird das nachgewiesene Isobuten durch eine Gleichgewichtsreaktion aus TiBA gebildet.



Abbildung 4-9: Gleichgewichtsreaktion: Bildung von Isobuten aus TiBA.

Aus diesem Grund kann aus der nachgewiesenen Menge TiBA keine mechanistische Information gewonnen werden. Es konnten auch keine Resonanzen identifiziert werden, die sich AlBu^i_2Cl , AlBu^i_2H oder komplexiertem AlBu^i_3 zuordnen ließen. Der hohe Aluminiumalkylüberschuß, Austauschreaktionen und die mögliche

Bildung von Aluminiumalkyldimeren führt zur starken Überlappung von Resonanzen im aliphatischen Bereich.

Die Spektren in Abbildung 4-6 zeigen eine leichte Verschiebung der einzelnen Resonanzen kleiner Δ 0,1 ppm mit zunehmendem [Al] / [Zr]-Verhältnis. Dies kann auf die Änderung der Polarität der Lösung zurückgeführt werden.

4.3 NMR Untersuchungen am System Metallocendichlorid / TiBA / [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄]

Der Einfluß des [Al] / [Zr]-Verhältnisses auf die Aktivierung von Metallocendichlorid / TiBA Mischungen mit dem kationerzeugenden Reagenz [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] war Ziel der weiteren Untersuchungen. Im Kapitel 4.2 ist beschrieben, daß für eine vollständige Umsetzung von Cp₂ZrCl₂ mindestens 5 und von Ph₂C(CpFlu)ZrCl₂ mindestens 10 Äquivalente TiBA für den Alkylierungsschritt benötigt werden und daß ab 10 Äquivalenten TiBA für beide Metallocene nur noch eine Spezies im Spektrum vorliegt. Aus diesem Grund wurde für die Untersuchung der Aktivierung das [Al] / [Zr]-Verhältnis zur Herstellung der Metallocendichlorid / TiBA Mischungen schrittweise von 10 über 20 und 50 auf 100 angehoben. Die Präparation der NMR Proben erfolgte in allen Fällen wie unter Kapitel 3.2.1 beschrieben. Sie verläuft genau wie die Aktivierung der Metallocendichloride für die Polymerisation. Die ¹H und ¹³C NMR Spektren sind gegen das Lösungsmittel Deuterobenzol (¹H NMR: 7,20 ppm, ¹³C NMR: 128,00 ppm) und die ¹⁹F NMR Spektren extern gegen CFCI₃ (¹⁹F NMR: 0 ppm) kalibriert und wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 20 °C vermessen.

4.3.1 Einfluß des [Al] / [Zr]-Verhältnisses auf Ph₂C(CpFlu)ZrCl₂ / TiBA / [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄]

Ph₂C(CpFlu)ZrCl₂ wurde mit 10, 20, 50 und 100 Äquivalenten TiBA umgesetzt und die entstehenden Mischungen mit einem Äquivalent [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] aktiviert. Während des Aktivierungsschrittes wurde eine starke Gasentwicklung beobachtet. Das Gas wurde in einer Gasmaus aufgefangen und NMR spektroskopisch analy-

siert. Es besteht aus einer Mischung aus Isobuten und Isobutan. Das Isobuten / Isobutan Verhältnis steigt von 1,4 auf 1,9 an, wenn das [Al] / [Zr]-Verhältnis bei der Aktivierung von 10 auf 100 angehoben wird. Während der Gasentwicklung fällt ein dunkelgrünes ([Al] / [Zr] = 10) oder ein braungelbes ([Al] / [Zr] = 100) Öl aus der Lösung aus, das die ionische Metallocenspezies enthält. Das Öl wurde dreimal mit Deuterobenzol extrahiert, um überschüssiges TiBA und während der Reaktion entstandenes *N,N*-Dimethylanilin zu entfernen. Nach dieser Reinigung wurde das Öl direkt im NMR vermessen.

Aus der Literatur ist bekannt, daß kationische Metallocenkomplexe bei ihrer Bildung aus benzolischen Lösungen als Öl ausfallen [BRI-00, HOR-92, TUR-93]. Die entstehenden zweiphasigen Lösungen zeigen ein ähnliches Verhalten zu Systemen die Atwood als „flüssige Clathrate“ bezeichnet [ATW-84, ATW-93]. Atwood beschreibt, daß sich diese flüssigen Einschlußverbindungen aus aromatischen Molekülen und speziellen Spezies $M[Al_2R_6X]$ bilden. Die flüssigen Clathrate enthalten ein bestimmtes Verhältnis aus aromatischen und ionischen Molekülen. Aus diesem Grund sind sie nicht mischbar mit einem Überschuß an Lösungsmittel und zeigen das Auftreten von zwei Phasen. Die obere Phase enthält den Überschuß an aromatischem Lösungsmittel und alle neutralen Verbindungen, die untere Phase enthält das flüssige Clathrat. Diese Beobachtungen lassen sich auf das bei der Aktivierung erhaltene, zweiphasige System übertragen. Die obere Phase enthält die nicht ionischen Verbindungen $PhNMe_2$, Aluminiumalkyl und den größten Teil des Deuterobenzols. Die untere Phase enthält die ionischen Verbindungen und etwas Deuterobenzol, aber kein freies oder komplexiertes *N,N*-Dimethylanilin.

Wenn die Aktivierungsreaktion mit [Al] / [Zr]-Verhältnissen von 10, 20 oder 50 durchgeführt wird sind in den NMR Spektren der unteren Phase (Abbildung 4-10) zwei kationische Metallocenspezies erkennbar. Im 1H NMR Spektrum zeigt eine dieser Metallocenspezies nur zwei Cp Resonanzen bei 5,83 und 5,03 ppm. Dies deutet auf einen C_s symmetrischen Metallocenkomplex hin. Die Signale des C_s symmetrischen Komplexes werden mit ansteigendem [Al] / [Zr]-Verhältnis immer kleiner und verschwinden, wenn 100 Äquivalente TiBA verwendet werden. Eine weitere Identifizierung dieser Verbindung war wegen der Überlappung der Resonanzen mit Signalen einer zweiten Spezies nicht möglich, die als $[Ph_2C(CpFlu)Zr-\mu-H-\mu-(C_4H_7)-AlBu^i_2][B(C_6F_5)_4 \cdot AlBu^i_3]$ identifiziert wurde. Die Resonanzen dieser

Spezies sind deutlich in allen Spektren zu sehen und nehmen mit steigendem [Al] / [Zr]-Verhältnis zu. Bei Verwendung von 100 Äquivalenten TiBA sind nur noch Signale dieser Verbindung im Spektrum erkennbar.

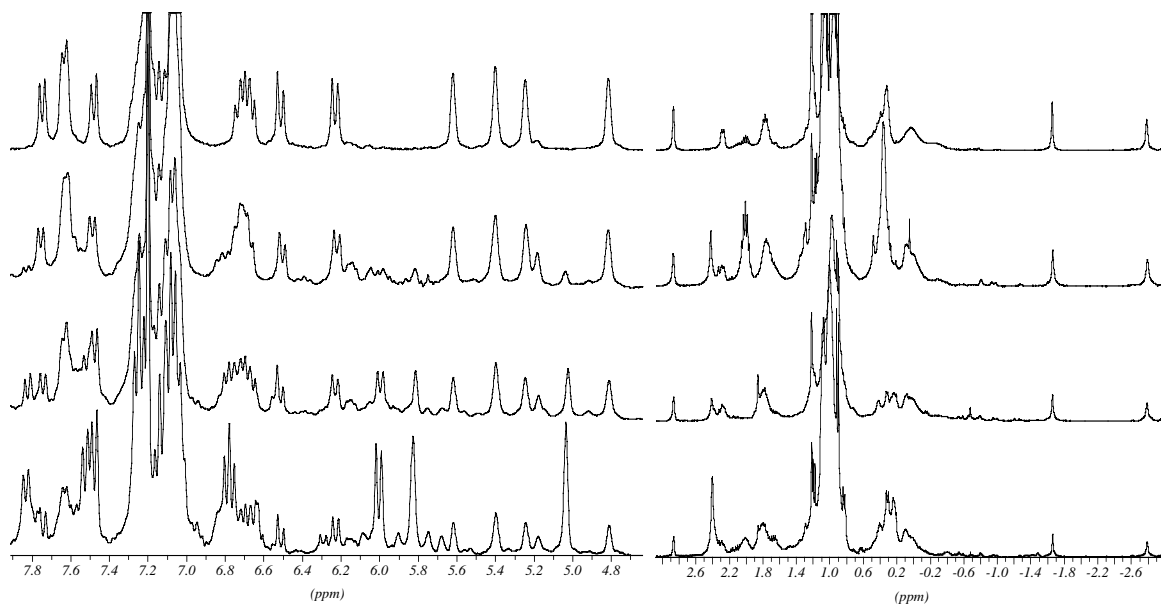


Abbildung 4-10: ^1H NMR Spektren von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ alkyliert mit 10, 20, 50 und 100 Äquivalenten TiBA und aktiviert mit 1 Äquivalent $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (von unten nach oben). Resonanzbereich zwischen 3,0 und 4,6 ppm nicht abgebildet.

Die Zuordnung aller Signale der ^1H und ^{13}C NMR Spektren (Abbildung 4-11) war durch Anwendung von 2D NMR Experimenten möglich und führte zu einer verbrückten Struktur [BRA-98]. Wie Abbildung 4-11 zeigt, ist ein AlBu^i_2 Fragment an das Zirkoniumzentrum über eine Zr-H-Al Brücke und eine allylische Zr- C_4H_7 -Al Gruppe gebunden, so daß ein Sechsring entsteht. Die Resonanz für das verbrückte Hydrid wird als Singulett bei -2,78 ppm gefunden.

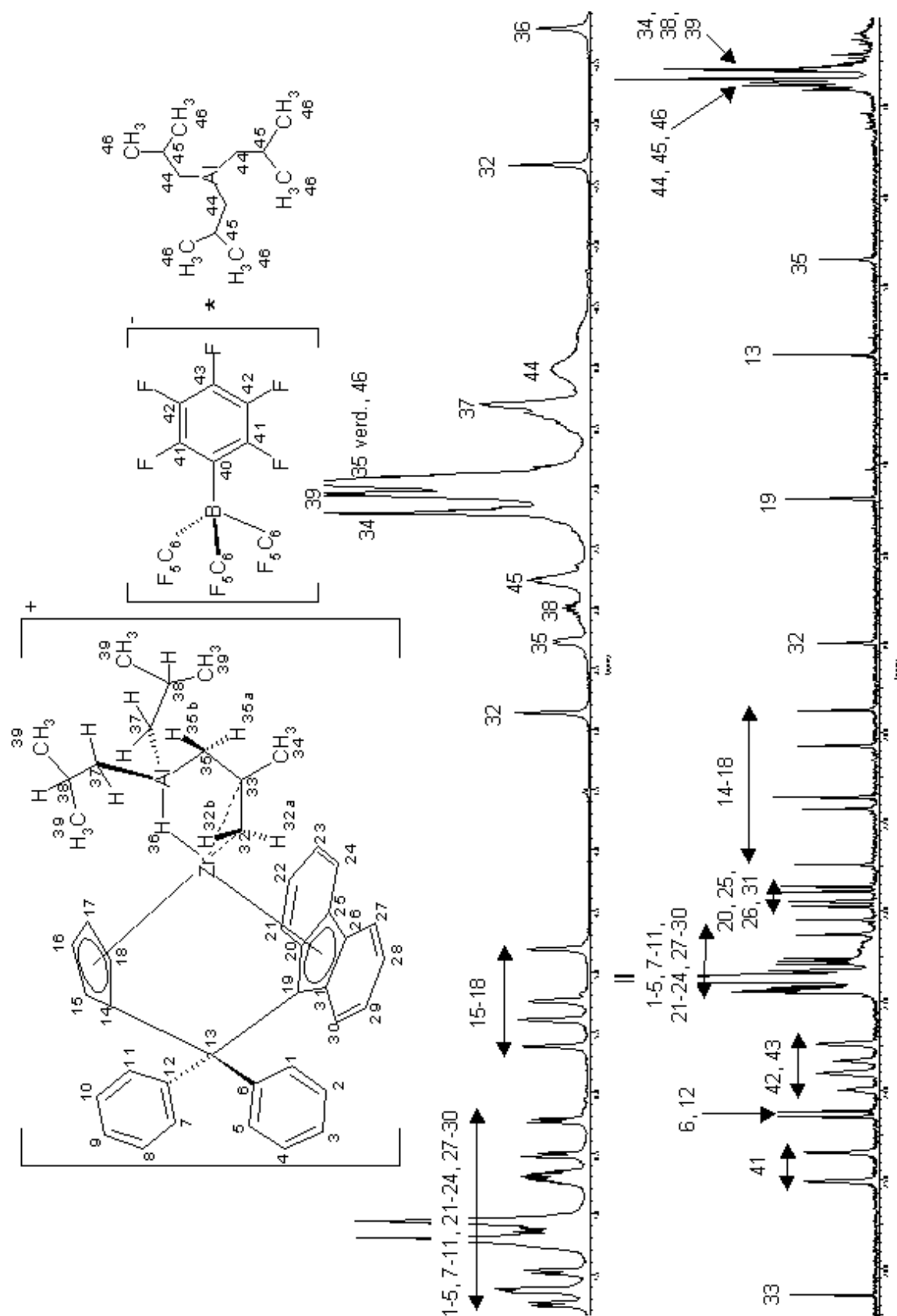


Abbildung 4-11: ^1H und ^{13}C NMR Spektren von $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr}-\mu\text{-H}-\mu\text{-(C}_4\text{H}_7\text{)-AlBu}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\text{-AlBu}_3$. Zuordnung der Signale.

Die allylische Struktur kann belegt werden durch C, H korrelierte und long range C, H korrelierte 2D NMR Spektren. Das C, H korrelierte Spektrum von $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr}-\mu\text{-H}-\mu\text{-(C}_4\text{H}_7\text{)-AlBu}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\cdot\text{AlBu}_3$ in Abbildung 4-12 zeigt die Kreuzsignale für alle Wasserstoff- und Kohlenstoffatome die durch ^{13}C , ^1H Kopplungen über eine Bindung ($^1J_{\text{C,H}}$) in Wechselwirkung miteinander stehen. Die Linien in Abbildung 4-12 zeigen die Kopplungen der ^1H Protonen- mit den ^{13}C Kohlenstoffresonanzen der allylischen CH_2 Gruppen, die durch das ^{13}C DEPT Spektrum identifiziert werden.

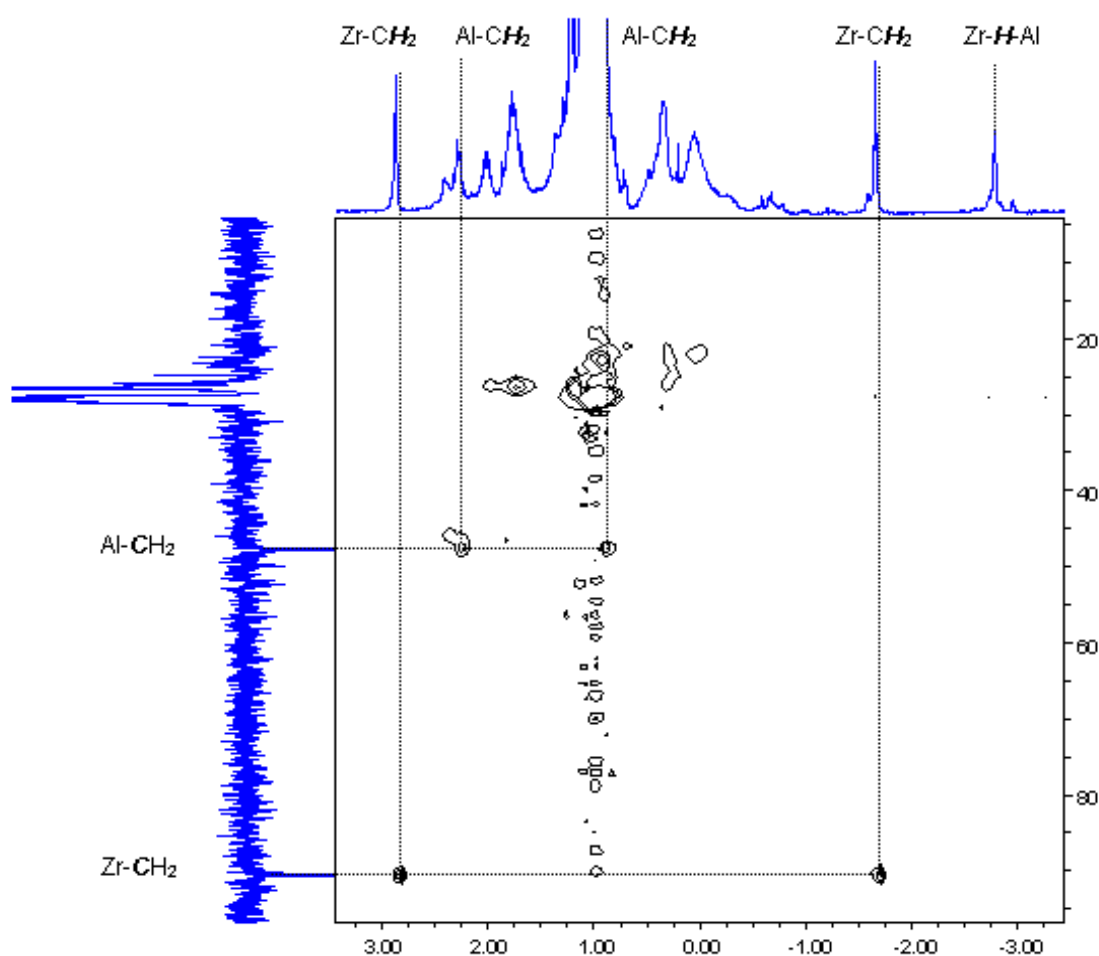


Abbildung 4-12: C, H korreliertes Spektrum von $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr}-\mu\text{-H}-\mu\text{-(C}_4\text{H}_7\text{)-AlBu}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\cdot\text{AlBu}_3$ (^1H gegen ^{13}C DEPT in ppm). Zuordnung der allylischen Resonanzen.

In Abbildung 4-13 ist das long range C, H korrelierte Spektrum abgebildet. Die Kreuzsignale kennzeichnen die ^{13}C , ^1H Spinpaare, die über zwei oder drei Bindungen ($^2J_{\text{C,H}}$ und $^3J_{\text{C,H}}$) miteinander koppeln. Die Kreuzsignale dieses Spektrums zeigen deutlich eine $^2J_{\text{C,H}}$ Kopplung der Wasserstoffatome der CH_3 Gruppe mit einem quartären ^{13}C Atom (a) und zwei $^3J_{\text{C,H}}$ Kopplungen der Protonen der CH_3

90,5 ppm Zr-CH₂ mit einer $^1J_{C,H}$ Kopplungskonstante von 157,5 Hz und bei 47,7 ppm Al-CH₂ mit einer $^1J_{C,H}$ Kopplungskonstante von 129,4 Hz zugeordnet. Diese Daten sind ein Indiz für die unsymmetrische Bindung des verbrückten Allylliganden [WER-81]. Die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten sind Beweis für den sp² Charakter im Falle des Zr-CH₂ Kohlenstoffatoms und für den sp³ Charakter des Al-CH₂ Kohlenstoffatoms. Es gibt keine Anzeichen einer α -agostischen Wechselwirkung mit dem Metallzentrum, da für diesen Fall erwartet würde, daß die Kopplungskonstanten sehr viel niedriger sind [JOR-94]. Ein 2D NOESY Experiment wurde durchgeführt, um weitere Aussagen über die Stereochemie des aktiven Komplexes zu gewinnen, daß Spektrum zeigt jedoch keine signifikanten miteinander korrelierenden Kreuzsignale.

Hochtemperatur NMR Experimente bis 80 °C führten zu keiner Veränderung der Signale in den Spektren. Es wurde keine Koaleszenz der Methylenresonanzen entdeckt. Dies ist ein Indiz dafür, daß keine Rotation oder ein schneller Ligandenaustausch (π -allyl / σ -allyl Ligandenaustausch) der allylischen Gruppe stattfindet.

Charakteristisch für eine methallylische Struktur ist die Resonanz bei 163,4 ppm für das quartäre allylische Kohlenstoffatom (Abbildung 4-11). In der Literatur werden Verschiebungen von 157 bis 180 ppm für das quartäre methallylische Kohlenstoffatom in kationischen Zirconocenen mit η^3 -gebundener Methallylgruppe angegeben [BOC-97, HES-97, HOR-92]. Die allylische Methylgruppe erscheint als Singulett bei 1,22 ppm im 1H NMR und bei 26,6 ppm im ^{13}C NMR. Die Resonanzen für die zwei Isobutylgruppen sind als Multiplett bei 2,00 ppm für das Methin-, als Dublett bei 1,06 ppm für die Methyl- und als breites Signal bei 0,32 ppm für die Methylenprotonen im Spektrum zu erkennen.

Bemerkenswerter Weise ist neben dem aktiven Komplex in der unteren Phase ein weiteres Äquivalent TiBA vorhanden, das klar an dem Kopplungsmuster in den 2D NMR Spektren und an der Integration des 1H NMR zu erkennen ist. Auch durch mehrmaliges Extrahieren des ausgefallenen Öls mit Deutero-Benzol ist es nicht möglich, das TiBA komplett zu entfernen. Diese Beobachtung stimmt gut mit der Theorie der flüssigen Clathrate von Atwood [ATW-84, ATW-93] überein. Zaworotko und Mitarbeiter beschreiben ähnlich wie Atwood, daß flüssige Clathrate am einfachsten erhalten werden, wenn sie in der exakten Zusammensetzung „MAI₂“

vorliegen [ZAW-89]. Dies belegt den stabilisierenden Effekt des zusätzlichen Äquivalents TiBA und könnte erklären, warum es nicht gelang, den aktiven Komplex als Feststoff zu kristallisieren oder zu isolieren. Das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum führte zur Zersetzung von $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr-}\mu\text{-H-}\mu\text{-(C}_4\text{H}_7\text{)-AlBu}_2^i][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{-AlBu}_3^i]$.

Das Anion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ koordiniert nicht an das Metallocenkation. Unabhängig vom verwendeten $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis zeigt das ^{19}F NMR Spektrum nur die Resonanzen von nicht koordiniertem $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (Abbildung 4-14).

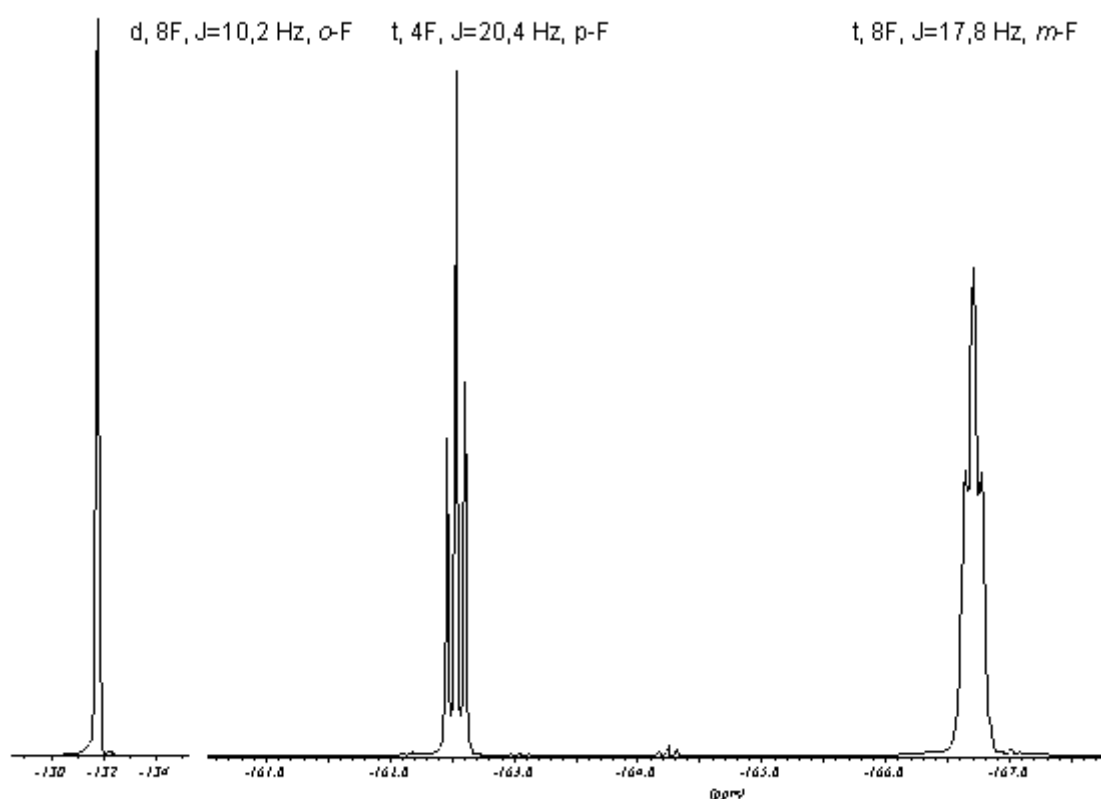


Abbildung 4-14: ^{19}F NMR Spektrum des Boratanions $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Resonanzbereich zwischen -162 und -134 ppm nicht abgebildet.

Da eine Reaktion des TiBA mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ nicht auszuschließen ist, wurde vor der Diskussion eines Reaktionsmechanismus zunächst die Umsetzung des Borsalzes mit dem Aluminiumalkyl näher untersucht.

4.3.1.1 NMR Untersuchungen an $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] / \text{TiBA}$

Bochmann und Mitarbeiter beschreiben die Darstellung von $[\text{AlBu}_2]^+$ Kationen durch Reaktion von TiBA mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Bei dieser Reaktion wird Isobuten und Ph_3CH erhalten. Wie sie mit Hilfe von ^1H , ^{19}F und ^{11}B NMR Spektroskopie

nachweisen konnten, reagiert das resultierende kurzlebige $[\text{AlBu}_2^i]^+$ mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ zu $\text{AlBu}_{3-x}^i(\text{C}_6\text{F}_5)_x$ Verbindungen und führt zu einem kompletten Abbau des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (Abbildung 4-15). $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurde nicht nachgewiesen.

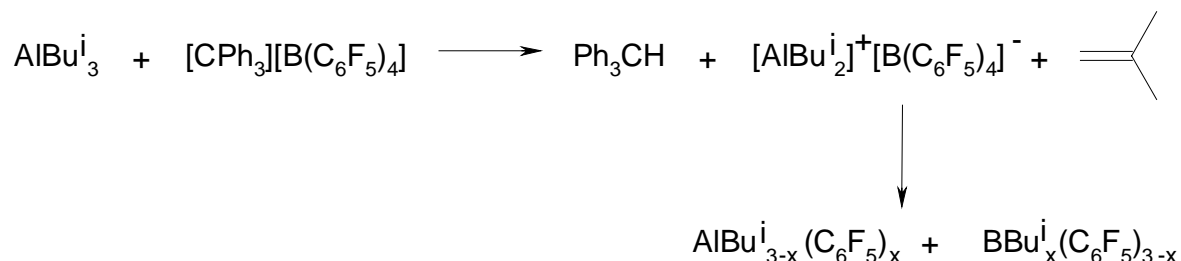


Abbildung 4-15: Abbau von Tritylborat durch TiBA.

Diese Reaktion verläuft bei 20 °C sehr schnell unter vollständigem Umsatz des Borats und im Gegensatz zur Reaktion mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ unter Hydridabstraktion und Isobuten Eliminierung [BOC-98].

In zwei NMR Experimenten wurde $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ unter starker Gasentwicklung mit 2 und 4 Äquivalenten TiBA in Deuterobenzol umgesetzt. Die Präparation erfolgte wie im Kapitel 3.2.1 beschrieben. Die ^1H NMR Spektren Abbildung 4-16 zeigen nach der Reaktion mit 4 Äquivalenten TiBA keine Ausgangsverbindung mehr.

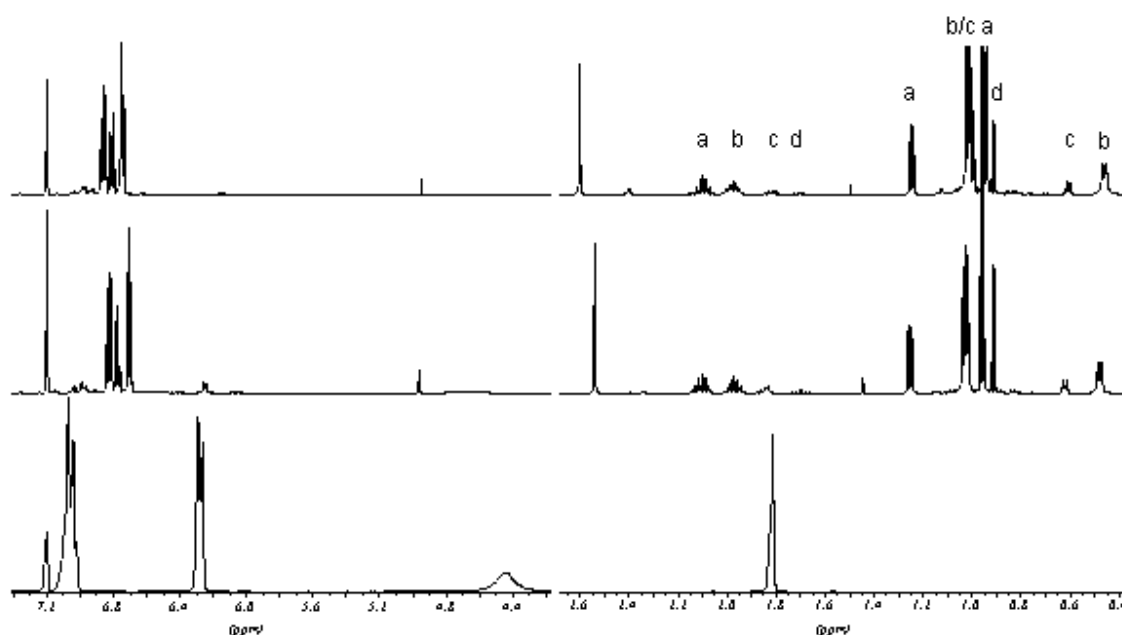


Abbildung 4-16: ^1H NMR Spektren von $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ umgesetzt mit 0, 2 und 4 Äquivalenten TiBA (von unten nach oben). Resonanzbereich zwischen 2,7 und 4,3 ppm nicht abgebildet. a = BBu_3^i , b = TiBA, c = $\text{AlBu}^i(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, d = Isobutan.

Das Singulett der Methylgruppen des Aniliniumkations bei 1,83 ppm ist vollständig verschwunden, und die zwei Resonanzmuster im aromatischen Bereich fallen zu einem neuen Multiplett zusammen. Es erscheinen zwei neue Anilin Methylsingulets bei 2,60 und 2,40 ppm, denen durch Integration das Multiplett im aromatischen Bereich zugeordnet werden kann. Beide Anilinspezies liegen komplexiert vor, da die Resonanzen deutlich gegenüber dem freien Anilin verschoben sind. Nicht umgesetztes TiBA (b) zeigt typische Verschiebungen für die Methinprotonen (Multiplett bei 1,99 ppm), die Methylenprotonen (Dublett bei 0,46 ppm) und die Methylprotonen (Dublett bei 1,01 ppm). Ein Hauptprodukt ist das bei der Aktivierung freigesetzte Isobutan (d), das am Dublett der Methylprotonen bei 0,91 ppm und am Dezett für das Methinproton bei 1,70 ppm erkennbar ist. Isobutan kann nur durch Protolyse des TiBA entstanden sein, was für den oben erwähnten Mechanismus spricht.

Die ^{19}F NMR Spektren aus Abbildung 4-17 zeigen nach der Umsetzung mit 2 Äquivalenten TiBA nur noch Spuren des Boratanions, die nach der Reaktion mit 4 Äquivalenten TiBA vollständig verschwunden sind. Es ist deutlich erkennbar, daß zwei neue Verbindungen entstehen, die beide das C_6F_5 Strukturelement tragen.

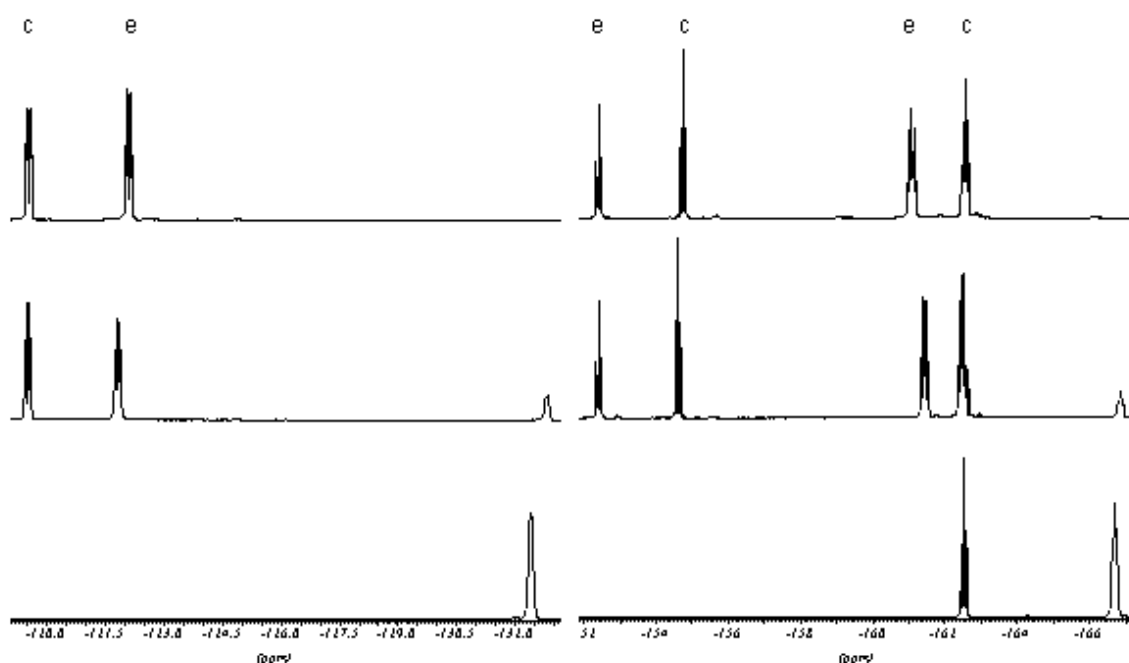


Abbildung 4-17: ^{19}F NMR Spektren von $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ umgesetzt mit 0, 2 und 4 Äquivalenten TiBA (von unten nach oben). Resonanzbereich zwischen -152 und -131 ppm nicht abgebildet. c = $\text{AlBu}^i(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, e = $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Aus der Auswertung der ^1H , ^{13}C (vgl. Anhang, Abbildung 7-2) und ^{19}F Spektren in Kombination mit den Literaturdaten von Bochmann wurden drei Produkte identifiziert, die sich nur durch den Abbau des Boratanions erklären lassen: BBu^i_3 (a), $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (e) und $\text{AlBu}^i(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (c).

Anhand dieser Produkte läßt sich ein Reaktionsmechanismus ableiten. Der Startschritt ist die Protonierung einer Isobutylgruppe des TiBA durch das Aniliniumborat, wodurch Isobutan entsteht (vgl. Abbildung 4-18). Das entstehende Aluminiumkation „ $[\text{AlBu}^i_2]^+$ “ abstrahiert einen perfluorierten Phenylrest des Boratanions $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, so daß als Zwischenstufen Boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{AlBu}^i_2(\text{C}_6\text{F}_5)$ entstehen. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ konnte weder im ^{19}F noch im ^{13}C NMR nachgewiesen werden. ^{19}F und ^{11}B NMR Daten von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurden von Green publiziert [GRE-99]. In einer Reihe von Austauschreaktionen wird $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ vollständig bis zum BBu^i_3 abgebaut und die perfluorierten Phenylreste auf das Aluminium übertragen, so daß als weitere Verbindungen $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{AlBu}^i(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ resultieren.

Nach der Aktivierung der Metallocendichloride ist das Boratanion noch vollständig in der Reaktionslösung nachweisbar. Die Ergebnisse zeigen, daß der Abbau des Borats nur in Abwesenheit der alkylierten Metallocenspezies stattfindet und somit keinen Einfluß auf die Aktivierung der Metallocendichloride hat. Möglicherweise spielt der große Aluminiumalkylüberschuß eine Rolle. Der Abbau des Borats muß demnach unter den Reaktionsbedingungen der Aktivierung viel langsamer verlaufen als die weitere Umsetzung der alkylierten Metallocenspezies zu den aktiven Komplexen, oder er wird vollständig unterdrückt.

4.3.1.2 Mechanismus der Bildung des aktiven Komplexes

Die Bildung des aktiven Komplexes $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr}-\mu\text{-H}-\mu\text{-(C}_4\text{H}_7\text{)-AlBu}^i_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot \text{AlBu}^i_3$ aus einer Mischung von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ / TiBA muß in mehreren Schritten verlaufen. Der erste Schritt sollte die Reaktion von $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit dem großen Überschuß TiBA in der Reaktionslösung sein (Abbildung 4-18).

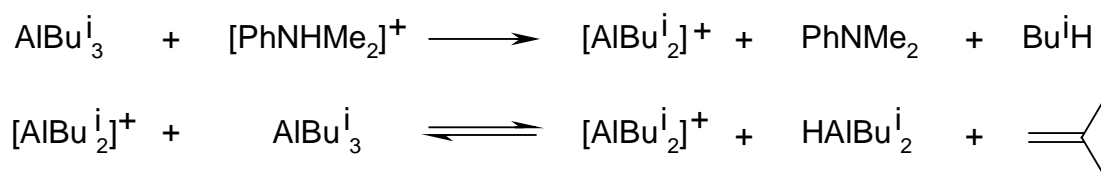


Abbildung 4-18: Schema der Reaktion von TiBA mit $[\text{PhNHMe}_2]^+$.

Wie in Abbildung 4-18 gezeigt ist, wird durch Protolyse des TiBA zunächst Isobutan freigesetzt, und es bildet sich ein $[\text{AlBu}_2^i]^+$ Kation. Es wird angenommen daß $[\text{AlBu}_2^i]^+$ mit weiterem TiBA reagiert. Durch β -Hydridabstraktion wird AlBu_2^iH und $[\text{Bu}_2\text{AlCH}_2\text{CMe}_2]^+$ erhalten, das nach Abspaltung von Isobuten wieder $[\text{AlBu}_2^i]^+$ bildet.

Das $[\text{AlBu}_2^i]^+$ Kation ist in der Lage, ein Chlorid oder ein β -Hydrid des $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ abzuspalten. $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ ist das einzige Produkt, das unabhängig vom eingesetzten $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis beim Alkylierungsschritt erhalten wird. Wie in Abbildung 4-19 gezeigt, können beide Abstraktionen zu $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrBu}^i]^+$ führen.

Es ist bekannt, daß Metallocenkationen dimere Komplexe mit Aluminiumalkylen bilden [BOC-96]. In Anwesenheit von überschüssigem TiBA könnte aus diesem Grund der dimere Komplex $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrBu}^i\cdot\text{AlBu}_3^i]^+$ gebildet werden, der sich unter Abspaltung von Isobutan zum verbrückten aktiven Komplex $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr}-\mu\text{-H}-\mu\text{-(C}_4\text{H}_7\text{)-AlBu}_2^i]^+$ umlagert, der im NMR nachgewiesen wurde.

Die Umlagerung läßt sich formal in zwei Schritte zerlegen, die in Abbildung 4-19 mit gestrichelten Pfeilen dargestellt sind. Eine ähnliche Umlagerung wird von Bochmann und seinen Mitarbeitern für die Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Bu}^i)_2$ mit Ph_3C^+ beschrieben. Unter Entwicklung von Isobutan führt diese Reaktion zum Allylkomplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^3\text{-methallyl})]^+$ [BOC-99]. Der nachgewiesene verbrückte aktive Komplex kann demnach auch als Allylkomplex $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr}(\eta^3\text{-methallyl})]^+$ betrachtet werden, der durch AlBu_2^iH stabilisiert wird.

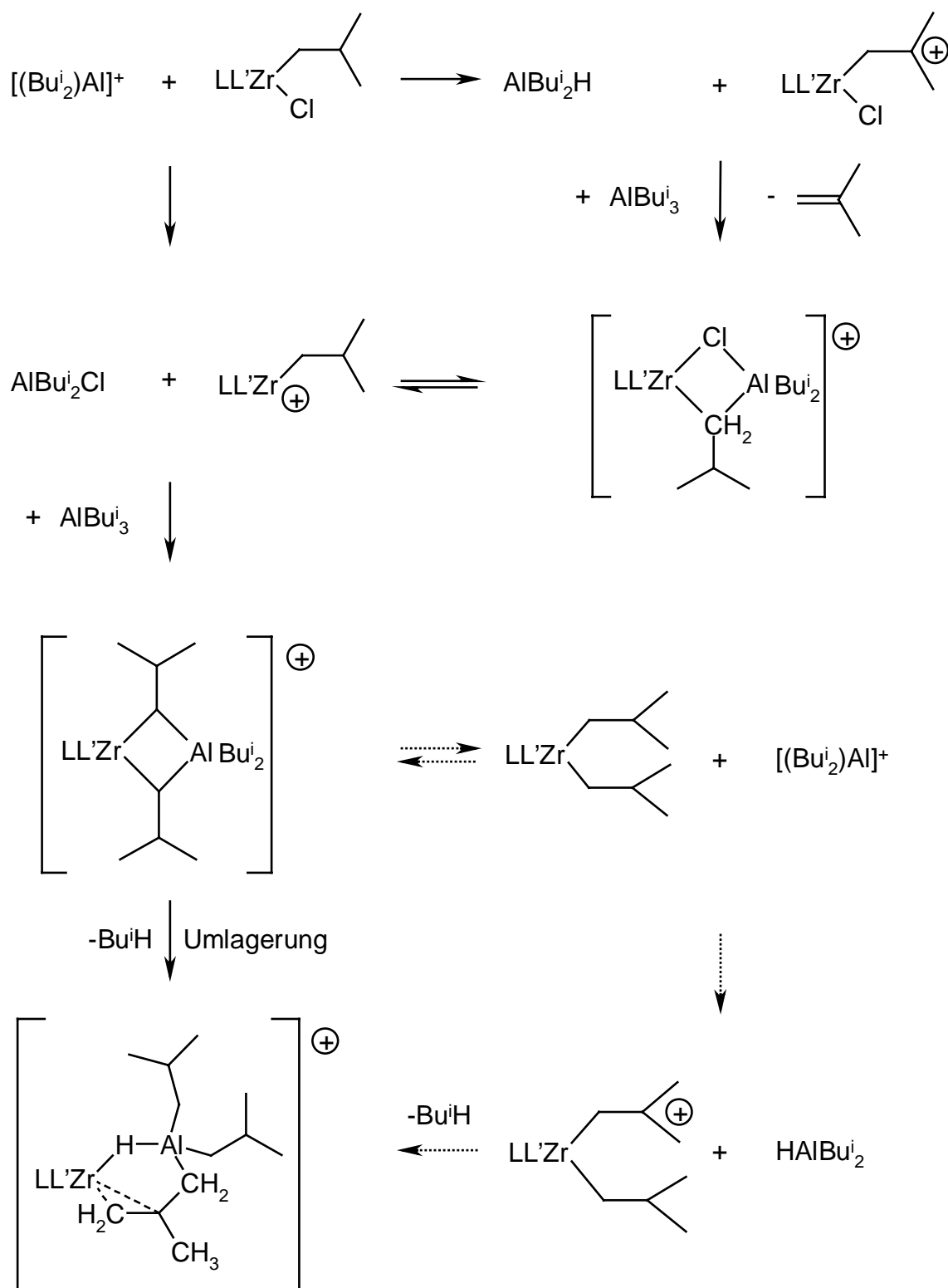


Abbildung 4-19: Vorschlag zur Bildung von $[Ph_2C(CpFlu)Zr-\mu-H-\mu-(C_4H_7)-AlBu^i_2]^+$. Das Anion $[B(C_6F_5)_4]$ ist nicht abgebildet (LL' = $Ph_2C(CpFlu)$).

Daraus könnte man schließen, daß es sich bei der C_s symmetrischen Metallocen-
verbindung, die bei niedrigen [Al] / [Zr]-Verhältnissen gebildet wird, um
[Ph₂C(CpFlu)Zr(η³-methallyl)]⁺ handelt. Dies kann jedoch durch die NMR Messun-

gen ausgeschlossen werden, die nur die Allylfragmente von $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr-}\mu\text{-H-}\mu\text{-(C}_4\text{H}_7\text{)-AlBu}_2^i][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{-AlBu}_3^i]$ zeigen. Trotzdem machen die Untersuchungen deutlich, daß die Bildung beider Metallocenkomplexe stark vom $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis bei der Aktivierung abhängt. Als Erklärung könnten die verschiedenen neutralen Aluminium- und Zirkoniumkomplexe dienen, die durch Reaktion mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ protoniert werden. Bei einem großen Überschuß TiBA ist die Protolyse des TiBA favorisiert und führt zu den oben beschriebenen kurzlebigen $[\text{AlBu}_2^i]^+$ Kationen und weiter zum aktiven Komplex $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr-}\mu\text{-H-}\mu\text{-(C}_4\text{H}_7\text{)-AlBu}_2^i][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{-AlBu}_3^i]$. Mit niedrigen $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnissen ist eine bevorzugte Protolyse von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ möglich und führt zur C_s symmetrischen Metallocenspezies.

4.3.2 Einfluß des $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnisses auf $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 / \text{TiBA} / [\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Für die NMR Untersuchungen zur Aktivierung der Katalysatorvorstufe Cp_2ZrCl_2 wurden die NMR Proben mit den gleichen $[\text{Zr}] / [\text{Al}] / [\text{B}]$ -Verhältnissen präpariert wie für $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ in Kapitel 4.3.1 und allgemein in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Es lassen sich in den Spektren drei verschiedene Metallocenspezies nachweisen, die in Abbildung 4-20 mit den Buchstaben A, B und C gekennzeichnet sind. Die Resonanzen zwischen $-0,2$ und 0 ppm, zwischen $2,5$ und $4,9$ ppm, zwischen $5,1$ und $5,3$ ppm und zwischen $5,75$ und $5,8$ ppm sind nicht abgebildet.

Das Verhältnis der drei Metallocenprodukte hängt vom eingesetzten $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis ab. Metallocenspezies A ist neben B Hauptprodukt bei einem $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis von 10. Die Resonanzen für A werden mit 20 Äquivalenten TiBA deutlich kleiner und sind ab 50 Äquivalenten nicht mehr nachweisbar. Die Verbindungen B und C sind in allen Spektren präsent. B zeigt die intensivsten Resonanzen bei einem $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis von 20. Mit 50 und 100 Äquivalenten TiBA werden nahezu die gleichen Spektren erhalten, wobei B und C in beiden Spektren etwa im Verhältnis 1 : 2 vorliegen. Es ist also im Gegensatz zu $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2 / \text{TiBA} / [\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ nicht möglich, das System in Richtung nur einer Metallocenspezies zu verschieben.

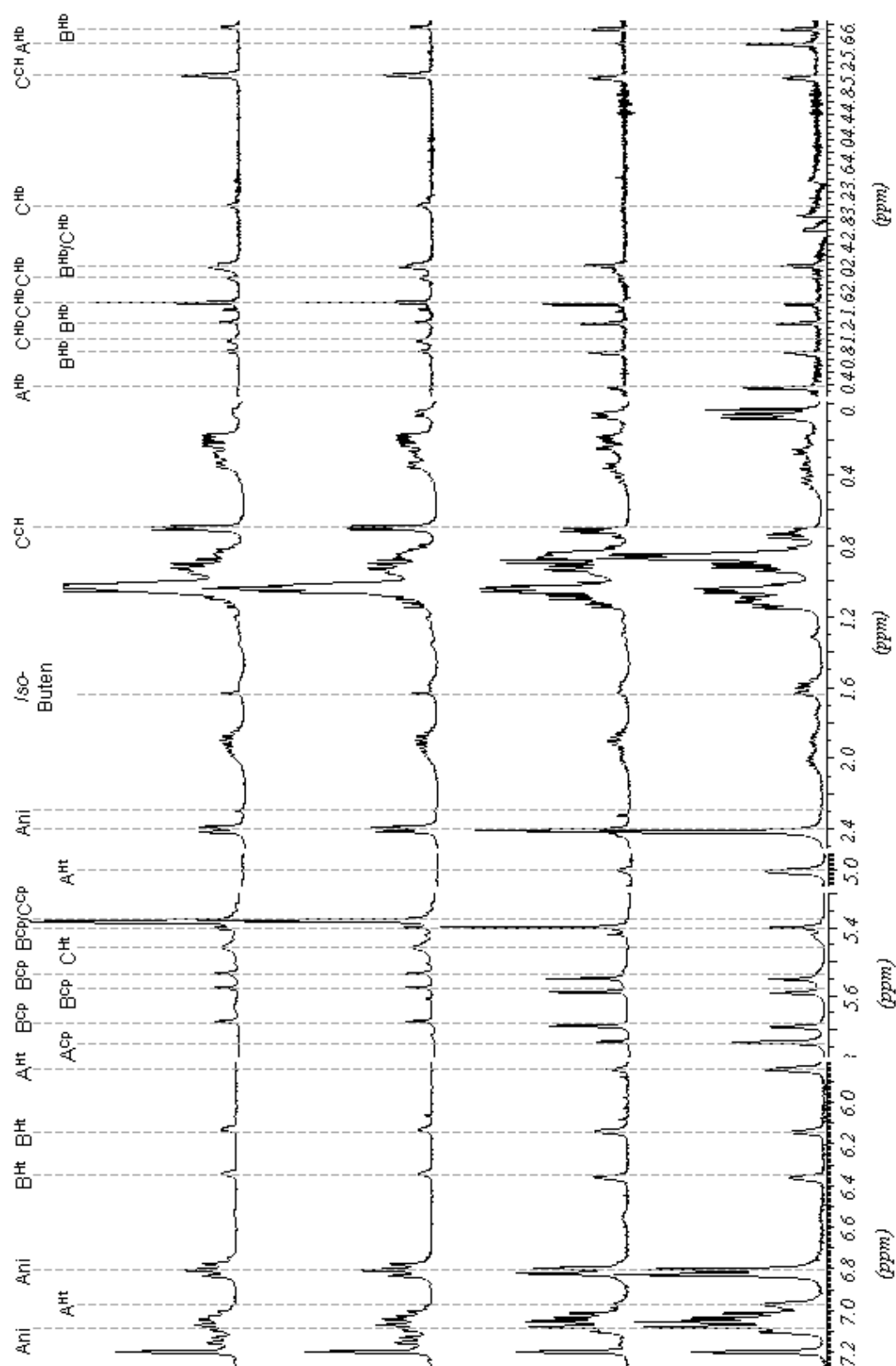


Abbildung 4-20: ^1H NMR Spektren von Cp_2ZrCl_2 alkyliert mit 10, 20, 50 und 100 Äquivalenten TiBA und aktiviert mit 1 Äquivalent $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (von unten nach oben). Ani = Anilin, Ht = endständige H, Hb = verbrückte H, Cp = Cyclopentadienyl.

Das Amin PhNMe_2 kann nur teilweise durch Extraktion mit Deuterobenzol aus der Reaktionslösung entfernt werden. Der Grund könnte die Koordination des Anilins an ein Metallocenkation sein. Abbildung 4-21 zeigt die ^1H NMR Spektren von N,N -Dimethylanilin und $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ im Vergleich zu den ^1H NMR Spektren von Cp_2ZrCl_2 / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit $[\text{Al}]$ / $[\text{Zr}]$ -Verhältnissen von 10 und 100. Die Anilinresonanzen in den Spektren des aktivierten Komplexes lassen sich weder freiem Anilin noch nicht umgesetztem $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zuordnen.

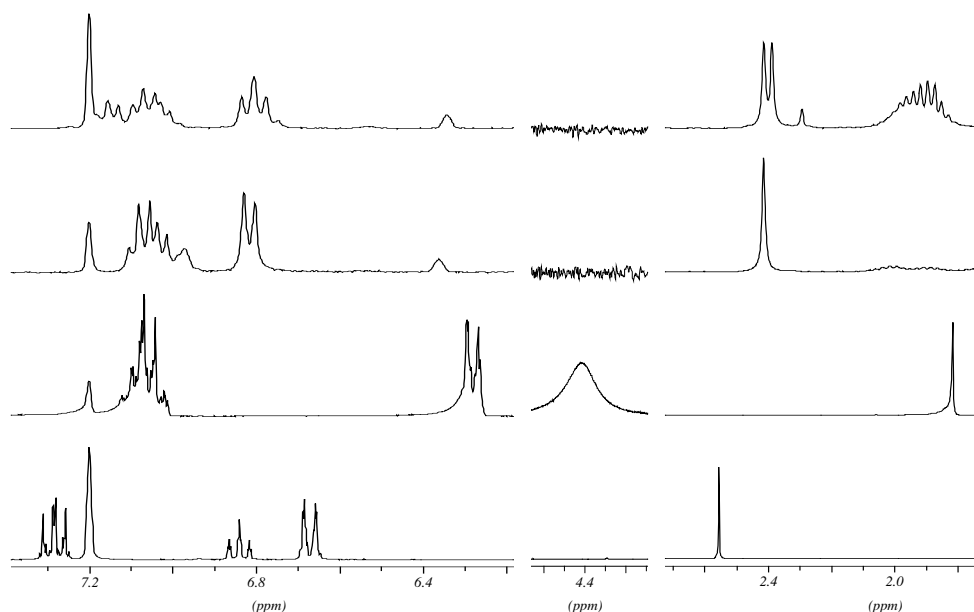


Abbildung 4-21: ^1H NMR Spektren von N,N -Dimethylanilin, $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und Cp_2ZrCl_2 alkyliert mit 10 und 100 Äquivalenten TiBA und aktiviert mit 1 Äquivalent $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (von unten nach oben). Resonanzbereich zwischen 2,7 und 4,3 ppm sowie zwischen 4,5 und 6,2 ppm nicht abgebildet.

Deutlich wird aus Abbildung 4-21 auch, daß kein nicht umgesetztes Borsalz mehr in der ausgeölte Phase vorliegt. In den ^{13}C NMR Spektren der aktivierten Komplexe ist das Boratanion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ jedoch klar zu identifizieren. Deswegen muß das Öl Metallocenkationen enthalten. Eine Koordination des Boratanions konnte wie im Falle des $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ durch ^{19}F NMR Spektroskopie ausgeschlossen werden. Die ^{19}F Spektren des Öls zeigten keine Veränderung gegenüber reinem Borsalz (vgl. Abbildung 4-14).

Interessanterweise ändern sich die Resonanzmuster für das komplexierte Anilin beim Wechsel von 20 auf 50 Äquivalente TiBA (vgl. Abbildung 4-20 und Abbildung 4-21). Das Signal für die Methylgruppen (2,45 ppm) erscheint für $[\text{Al}]$ / $[\text{Zr}]$ -Verhält-

nisse von 10 und 20 als Singulett und bei [Al] / [Zr]-Verhältnissen von 50 und 100 als Dublett. Im aromatischen Bereich wird aus einem Dublett bei 6,85 ppm ein Triplet, und es erscheint ein neues Dublett bei 7,15 ppm. Desweiteren ist ab 20 Äquivalenten TiBA ein weiteres Singulett bei 2,3 ppm in dem Spektrum erkennbar, das ebenfalls komplexiertem Anilin zugeordnet werden kann. Eine Zuordnung der Anilinresonanzen zu den einzelnen Metallocenspezies war nicht möglich.

Um zu überprüfen, ob daß freiwerdende Anilin mit TiBA reagiert, wurde reines *N,N*-Dimethylanilin in Deuterobenzol mit 0,5, 1 und 2 Äquivalenten TiBA umgesetzt (Abbildung 4-22). Die Spektren deuten auf eine Komplexierung des Anilins mit dem TiBA hin. Abbildung 4-22 zeigt schon ab 0,5 Äquivalenten TiBA deutliche Veränderungen für das Kopplungsmuster des Anilins im aromatischen Bereich. Außerdem verschiebt sich die Resonanz der Methylgruppen von 2,55 nach 2,45 ppm. Charakteristisch ist weiterhin, daß ein Multiplett bei 2,22 ppm erscheint. Auch für die Signale des TiBA sind geringe Verschiebungen im Bereich Δ 0,1 ppm auszumachen. Die Resonanzmuster für das Anilin in der Anilin / TiBA Mischung zeigen jedoch keine Übereinstimmung mit den Resonanzen für das Anilin aus dem aktivierten Komplex (vgl. Abbildung 4-21 und Abbildung 4-22). Eine einfache Komplexierung des Anilins mit Spuren von TiBA im Öl des aktiven Komplexes kann somit ausgeschlossen werden.

In den Spektren aus Abbildung 4-20 ist erkennbar, das alle drei Metallocenspezies verbrückte und nicht verbrückte hydridische Strukturelemente enthalten. Die verbrückten Hydride (Zr-H-Zr, Zr-H-Al oder Al-H-Al) zeigen stark hochfeldverschobene breite Singuletts zwischen 0 und -6 ppm und sind mit dem Index „Hb“ versehen. Typisch für die nicht verbrückten endständige Hydride (Zr-H oder Al-H) sind die breiten Singuletts, die zu tiefen Feld verschoben sind (Index „Ht“). Für die Verbindungen A und C wird jeweils nur eine Resonanz für den Cyclopentadienylliganden erhalten (Index „Cp“). Im Falle von Verbindung B tauchen vier gleichwertige Cyclopentadienylsignale in den Spektren auf, was ebenfalls auf das Vorliegen einer verbrückten Struktur hindeutet.

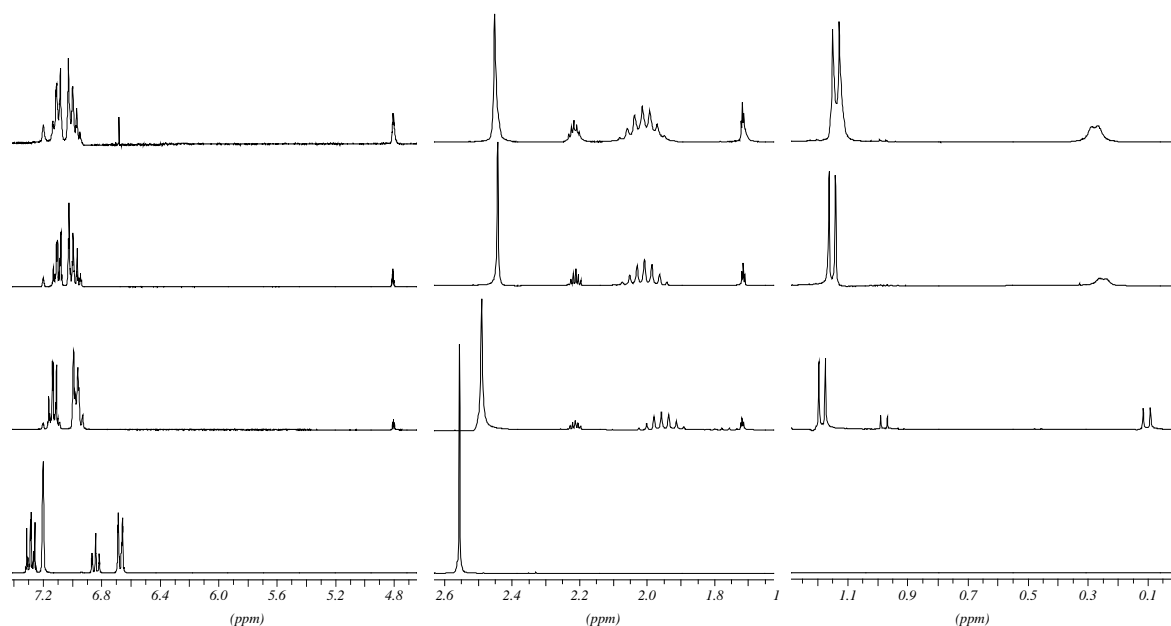


Abbildung 4-22: *N,N*-Dimethylanilin umgesetzt mit 0, 0,5, 1, und 2 Äquivalenten TiBA. Vgl. auch NMR Daten und Abbildung 7-1 im Anhang. Resonanzbereich zwischen 1,3 und 1,7 ppm sowie zwischen 2,6 und 4,7 ppm nicht abgebildet.

Buchwald und Mitarbeiter beschreiben die Umsetzung von $[\text{Et}(\text{IndH})_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})_2]$ mit dem kationenerzeugenden Reagenz $[\text{PhNHMe}_2][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ und erhalten ein hydridisches Kation, an das das freiwerdende Anilin komplexiert (Abbildung 4-23).

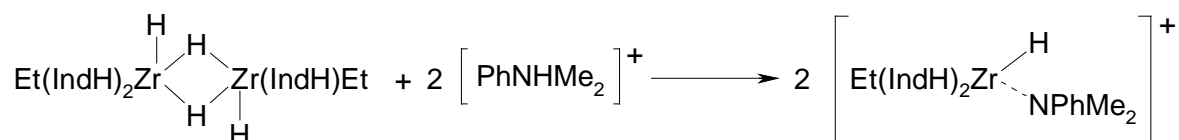


Abbildung 4-23: Darstellung hydridischer Kationen nach Buchwald.

Die verbrückten Protonen der Ausgangsverbindung liegen im ^1H NMR bei -1,29 ppm (Dublett), die endständigen bei 5,16 ppm (Triplett). Das Metallocenkation zeigt für das hydridische Proton ein breites Singulett bei 6,10 ppm und für das koordinierte Anilin ein Multiplett im aromatischen Bereich zwischen 6,6 und 7,3 ppm. Eine genaue Zuordnung der Methylresonanzen ist nicht angegeben [BUC-91]. Marks und Mitarbeiter berichten zum ersten Mal von der Darstellung basenfreier hydridischer Kationen des Typs $[\text{Cp}^*_2\text{ZrH}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (Abbildung 4-24).



Abbildung 4-24: Darstellung eines basenfreien Hydridkations nach Marks.

Das hydridische Proton ist gegenüber der Ausgangsverbindung (7,46 ppm) zu tiefem Feld verschoben und zeigt eine Resonanz bei 8,18 ppm. Das Anion koordiniert nur sehr schwach über zwei Fluoratome an das Zirkonium und nicht wie erwartet über eine Zr-H-B Brücke [MAR-92]. Neue Arbeiten von Bochmann und Mitarbeitern berichten über die Darstellung verbrückter, dimerer Hydridkationen (Abbildung 4-25).

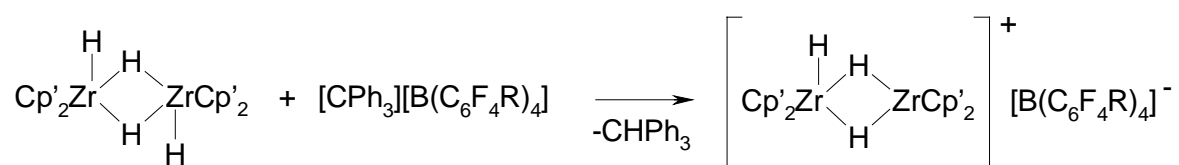


Abbildung 4-25: Darstellung verbrückter, dimerer Hydridkationen nach Bochmann. $\text{R} = \text{F}$, SiPr^i_3 . $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$.

Die verbrückenden Hydridliganden zeigen Verschiebungen von -2,02 und -2,66 ppm, das dritte Hydrid ist endständig und zeigt eine Resonanz bei 4,55 ppm [BOC-99]. Als Beispiel für verbrückte Metallocenhydride, die sehr stark zu hohem Feld verschoben sind, ist das diamagnetische, dimere Butenylzirconocendihydrid (Abbildung 4-26) zu nennen, daß von Harrod und Dioumaev dargestellt wurde. Die Resonanzen der verbrückten Hydride wurden bei -7,8 ppm gefunden [HAR-97].

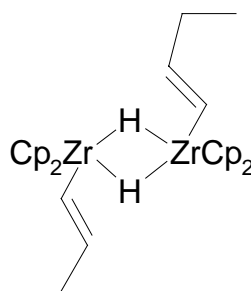


Abbildung 4-26: Butenylzirconocendihydrid.

5 Ternäre Katalysatorsysteme in der Hochdruckpolymerisation von Ethylen

5.1 Entwicklung ternärer metallocenhaltiger Katalysatorsysteme

Erste MAO freie binäre Katalysatorsysteme basierten auf Metallocendialkyl (L₂MR₂; L = Cyclopentadienylderivat; M = Ti, Zr, Hf), die durch ein kationenerzeugendes Reagenz aktiviert wurden. Effiziente Aktivatoren sind Borane des Typs B(C₆F₅)₃ oder Borsalze des Typs [NHR₃][B(C₆F₅)₄] bzw. der Zusammensetzung [CPh₃][B(C₆F₅)₄] (vgl. Kapitel 2.2.2) [CHI-94b]. Großtechnisch gesehen sind die binären Systeme ungeeignet, da Metallocendialkyle sich aufgrund ihrer extremen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit nur schwer handhaben lassen und Polymerisationen schlecht reproduzierbar sind [CHI-93c, CHI-94b].

Aus diesem Grund ging der Trend für industrielle Anwendungen mehr und mehr zu ternären Katalysatorsystemen. Ternäre Katalysatorsysteme bestehen aus einem Metallocendichlorid, das mit einem Aluminiumalkyl umgesetzt wird und in-situ durch ein kationenerzeugendes Reagenz, dem Aktivator, zur polymerisationsaktiven Spezies weiter reagiert (Abbildung 5-1).

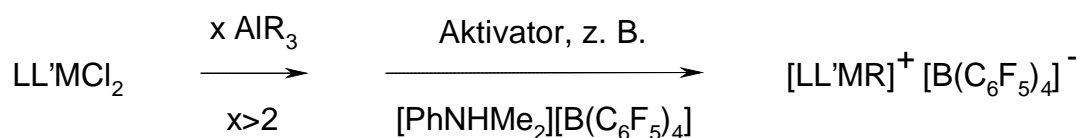


Abbildung 5-1: Schema der Präparation eines ternären Katalysatorsystems.

Die Alkylierung der Metallocenkomponente erfolgt mit einem höheren [Al] / [Zr]-Verhältnis, als es die Stöchiometrie der Reaktionsgleichung erfordert. Der Überschuss an Aluminiumalkylen fängt Verunreinigungen und Katalysatorgifte ab und stabilisiert das in-situ generierte aktive Metallocenkation. Wegen der Eigenschaft des Aluminiumalkyls im Reaktionsgemisch mit Verunreinigungen zu reagieren, wird es in der Literatur auch als *Scavenger* bezeichnet [CHI-93a, CHI-93b].

Ternäre Katalysatorsysteme wurden zum ersten mal von Chien und seinen Mitarbeitern in der Suspensionspolymerisation eingesetzt. Die Katalysatorsysteme

rac-Et(Ind)₂ZrCl₂ / TEA / [CPh₃][B(C₆F₅)₄] und *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ / TEA / [CPh₃][B(C₆F₅)₄] erzeugten Polypropylen in einem Temperaturbereich von –55 bis 20 °C mit deutlich höherer Aktivität, Stereoselektivität und höherem Molekulargewicht als die analogen, MAO aktivierten Metallocendichloride. Der im Überschuß eingesetzte Cokatalysator TEA schützte das polymerisationsaktive Kation vor Verunreinigungen. Dadurch konnte die Katalysatorkonzentration im Vergleich zu den binären Systemen L₂ZrMe₂ / [CPh₃][B(C₆F₅)₄] deutlich geringer gehalten werden, da bei den binären Systemen ein großer Teil der aktiven Spezies durch Reaktion mit Verunreinigungen verbraucht wird. Signifikante Unterschiede in den Polymerisationsergebnissen und den Eigenschaften der Produkte, beim Einsatz ternär bzw. MAO aktivierter Systeme, konnten nicht festgestellt werden. Dies wurde als Beweis dafür gesehen, daß in beiden Fällen die gleiche polymerisationsaktive Spezies vorliegt [CHI-92, CHI-93b, CHI-93c].

Ewen nutzte Aluminiumalkyle im Überschuß als Scavenger beim Einsatz binärer und ternärer Katalysatorsysteme. Für Propylenpolymerisationen mit Metallocendialkylen und verschiedenen kationenerzeugenden Reagenzien wurden geringe Mengen TEA vor den Versuchen mit dem flüssigen Propylen vermischt, um Katalysatorgifte abzufangen [EWE-93]. In späteren Arbeiten wurden in-situ ternäre Katalysatorsysteme erzeugt, indem ein hoher Überschuß TEA im flüssigen Propylen vorgelegt und nacheinander das Metallocendichlorid und der Aktivator zugesetzt wurden [EWE-94]. Pellicchia und Mitarbeiter untersuchten den Einsatz von kationischen Zirkoniumbenzylkomplexen für die Polymerisation von Ethylen- und Propylen. Die rein binären Katalysatorsysteme, zeigten nahezu keine Produktivität. Erst durch Zusatz geringer Mengen an Aluminiumalkylen als Scavenger wurden hohe Produktivitäten erhalten. Ein Einfluß unterschiedlicher Aluminiumkonzentrationen auf die Polymereigenschaften wurde nicht festgestellt [PEL-95].

Chien optimierte in späteren Arbeiten die ternären Katalysatorsysteme bezüglich der Anionen für den Einsatz in Ethylen- und Propylenpolymerisationen. Wie erwartet waren ternäre Katalysatorsysteme die mit nicht koordinierenden voluminösen Anionen, wie [B(C₆F₅)₄][–], aktiviert wurden, im Vergleich zur Aktivierung mit koordinierenden Anionen, wie [Me-B(C₆F₅)₃][–], sehr viel reaktiver [CHI-94b]. Weitere Fortschritte wurden durch die Synthese von neuen Metallocenligandensystemen erzielt. In vielen Fällen waren die Aktivitäten und Stereoselektivitäten dieser

neuen, ternär aktivierten Katalysatorsysteme gleich oder besser als die der MAO aktivierten [CHI-94a, CHI-95a, CHI-95b, CHI-95c, CHI-96].

Der Einsatz von unterschiedlichen Aluminiumalkylen in ternären Katalysatorsystemen wurde von Naga und Mitarbeitern genauer untersucht. Die Ergebnisse zeigten, daß bei Verwendung des Cokatalysators TiBA, im Vergleich zum TEA, die Kettenübertragung vom Katalysatorzentrum auf das Aluminium herabgesetzt wird (vgl. Kapitel 2.3.2). Dieser Befund war anhand von Endgruppenanalysen an Polypropylenpolymeren nachweisbar. Außerdem wurden bei Verwendung von TiBA höhere Produktivitäten erzielt [NAG-98].

5.2 Metallocenkatalysatoren in Hochdruckpolymerisationen

1995 wurden von Bujadoux und Mitarbeitern Ergebnisse über Copolymerisationen von Ethylen und Propylen bzw. 1-Buten bei Drücken zwischen 80 und 120 MPa und Reaktionstemperaturen von 160 bis 220 °C vorgestellt, die mit MAO aktivierten Metallocendichloriden durchgeführt wurden. Ziel dieser Untersuchungen war es, hochmolekulares LLDPE unter Hochdruck zu erzeugen, um die Metallocene in industrielle Hochdruckprozesse integrieren zu können. Bujadoux gelang es, die Dichten und die Molmassen der erhaltenen Polymere über einen weiten Bereich zu variieren, indem er unterschiedliche Metallocenkatalysatoren mit den entsprechenden Reaktionsbedingungen kombinierte [BUJ-95].

In der Arbeitsgruppe Luft wurden zum ersten Mal ternär aktivierte Katalysatorsysteme des Typs L_2MCl_2 / TiBA / $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ für Ethylenpolymerisationen und Ethylen / α -Olefin Copolymerisationen im Hochdruck bei 120 bis 200 MPa und unter hohen Temperaturen zwischen 150 und 220 °C eingesetzt [LUF-98, LUF-99c, LUF-99d, SCH-99]. Der große Unterschied zu anderen Arbeiten bestand neben den hohen Drücken und Temperaturen darin, daß die ternären Katalysatorsysteme nicht in-situ im Reaktor, sondern im Labor unter definierten Bedingungen und Verhältnissen aktiviert wurden. Die voraktivierten Katalysatoren waren unter den Polymerisationsbedingungen thermisch stabil und zeigten unter gleichen Bedingungen zum Teil hohe Aktivitäten im Vergleich zu MAO aktivierten Systemen. Ferner konnten mit neu synthetisierten Metallocenen im Hochdruck tech-

nisch interessante Produkte erzeugt werden. Ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit bimodaler Molmassenverteilung wurde patentiert [LUF-99e]. Hauptmotivation für diese Arbeiten war auch in diesem Fall das industrielle Interesse, ternäre Katalysatorsysteme in bestehende Hochdruckanlagen zu implementieren, um die Produkteigenschaften von Metallocenpolymeren mit den Vorteilen des Hochdruckprozesses zu kombinieren. Weitgehende Optimierungen bezüglich der Prozeßparameter für den Einsatz der ternären Katalysatorsysteme in der Hochdruckpolymerisation wurden von Schmitz im Rahmen einer Dissertation durchgeführt [SCH-99].

In der letzten Zeit sind einige Arbeiten von Yano und Mitarbeitern erschienen, die Ethylenhomo- und Ethylen / 1-Hexen Copolymerisationen bei hohen Temperaturen bis 150 °C im Niederdruck (0,6 und 2 MPa) in Lösung und unter überkritischen Bedingungen unter Hochdruck bis 150 MPa untersucht haben. Dazu wurden in-situ aktivierte ternäre Katalysatorsysteme des Typs L_2MCl_2 / TiBA / $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ auf Basis von Zirconocenen und Hafnocenen eingesetzt. Besonderes Interesse wurde auf die Endgruppenanalyse der gewonnen Polymerproben gelegt und versucht, Zusammenhänge zwischen den Polymerisationsbedingungen und Übertragungs- bzw. Isomerisierungsreaktionen zu finden [YAN-99a, YAN-99b]. Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit dem Einfluß des Ligandensystems auf Polymerisationen bei hohen Temperaturen und Drücken und dem Einfluß des Aktivators [YAN-99c, YAN-99d, YAN-00]. Unter industriellen Gesichtspunkten sind die Produktivitäten und Molekulargewichte allerdings noch recht niedrig.

Eine Methode, extrem hohe Molekulargewichte zu erzielen, sind Polymerisationen in Lösung bei Höchstdrücken bis zu 1500 MPa. So konnten Suzuki, Mise und Mitarbeiter durch Einsatz von MAO aktivierten Zirconocenen und Hafnocenen Polyhexene mit Molekulargewichten bis zu 10 Millionen g/mol herstellen [Mise-96, SUZ-00a, SUZ-00b].

5.3 Motivation

Die NMR spektroskopischen Untersuchungen im Kapitel 4 haben gezeigt, daß abhängig vom $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis bei der Aktivierung der ternären Metallocenkatalysatoren sehr unterschiedliche aktive Spezies entstehen. Zusätzlich zu dem großen Einfluß des Aluminiumanteils spielt auch das Ligandensystem des verwendeten Katalysators eine entscheidende Rolle, welches aktive Kation bei der Aktivierung entsteht. Es sollte deshalb in Polymerisationsversuchen mit den Metallocenen Cp_2ZrCl_2 und $Ph_2C(CpFlu)ZrCl_2$ überprüft werden, ob sich diese Einflüsse auch in den Polymerisationsergebnissen und Produkteigenschaften niederschlagen. Zunächst wurde die Aluminiumkonzentration im Reaktor variiert, während das $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis bei der Aktivierung konstant blieb. Um festzustellen, ob die Art des Aluminiumalkyls im Reaktor einen Einfluß ausübt, wurde innerhalb dieser Versuchsserie vergleichend TiBA und TEA eingesetzt. In weiteren Experimenten wurde das $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis bei der Aktivierung verändert und bei gleichbleibender Aluminiumkonzentration im Reaktor polymerisiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind auch deshalb interessant, weil die Konzentration der aktiven Katalysatorlösung für die NMR Versuche um mehrere Zehnerpotenzen über der Konzentration des Katalysators bei der Aktivierung und über der Katalysatorkonzentration im Reaktor liegt und sich nicht ohne weiteres Parallelen ziehen lassen.

5.4 Einfluß der Aluminiumkonzentration im Reaktor

Um den Einfluß der Aluminiumkonzentration im Reaktor auf die Homopolymerisation von Ethylen mit ternären Katalysatorsystemen zu untersuchen, wurde die gewünschte Menge Aluminiumalkyl über einen separaten, von der Katalysatorlösung getrennten Lösungsmittelzulauf in den Reaktor gefördert. Das $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis in der Katalysatorlösung wurde konstant gehalten.

Für die Versuche mit dem Katalysatorsystem $Cp_2ZrCl_2 / TiBA / [PhNHMe_2]$ $[B(C_6F_5)_4]$ wurde die TiBA Konzentration im *n*-Hexanzulauf von 0 über 5, 10 und 100 auf 400 molppm erhöht. Analog wurde die TiBA Konzentration im *n*-Hexanzulauf bei den Versuchen mit dem Katalysatorsystem $Ph_2C(CpFlu)ZrCl_2 / TiBA /$

$[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ schrittweise von 0 über 10, 20, 50 und 100 auf 400 molppm angehoben.

Um den Einfluß des Aluminiumalkyltyps zu untersuchen, wurden beide Katalysatorsysteme in einer zweiten Versuchsserie getestet, bei der dem *n*-Hexanzulauf TEA in den Konzentrationen 10, 100 und 400 molppm zugesetzt wurde.

Für alle Polymerisationen wurden die Katalysatorlösungen mit einem Verhältnis $[\text{Zr}] / [\text{Al}] / [\text{B}]$ von 1 : 200 : 1,3 voraktiviert. Die Aktivierung erfolgte ausschließlich mit TiBA wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben. Alle Polymerisationen wurden bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C und einem Reaktionsdruck von 150 MPa durchgeführt. Die Verweilzeit betrug 240 s. Dem Reaktor wurden 90 mol% Ethylen und 10 mol% *n*-Hexan zugeführt.

Bei einigen Versuchen mußte die Katalysatorkonzentration im Reaktor stark erhöht werden, um ausreichende Umsätze und Produktivitäten zu erzielen. Die mit dem Katalysator in den Reaktor dosierte Aluminiummenge variiert deswegen zwischen 0,5 molppm und 25 molppm. Die Gesamtkonzentration Aluminium im Reaktor ergab sich aus der Summe des Aluminiumanteils im Katalysatorzustrom und des Aluminiumanteils im Lösungsmittelstrom *n*-Hexan.

5.4.1 Einfluß der TiBA Konzentration im Reaktor auf Produktivität und Polymereigenschaften

In Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3 sind die Produktivitäten (durchgezogene Kurven) und die zahlenmittleren Molmassen (gestrichelte Kurven) über der Aluminiumkonzentration im Reaktor für die ternären Systeme $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 / \text{TiBA} / [\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2 / \text{TiBA} / [\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ aufgetragen.

Beide Katalysatoren haben die höchsten Produktivitäten bei einer Konzentration von etwa 10 molppm TiBA im Reaktor. $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ ist mit maximal 10000 kg PE/g Zr etwa 10 mal produktiver als Cp_2ZrCl_2 mit maximal 1000 kg PE/g Zr. Bei höheren Aluminiumkonzentrationen fallen die Produktivitäten ab. Schon ab 15 molppm fällt Cp_2ZrCl_2 auf eine konstante Produktivität von etwa

650 kg PE/g Zr ab. $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ fällt kontinuierlich bis auf 2000 kg PE/g Zr ab.

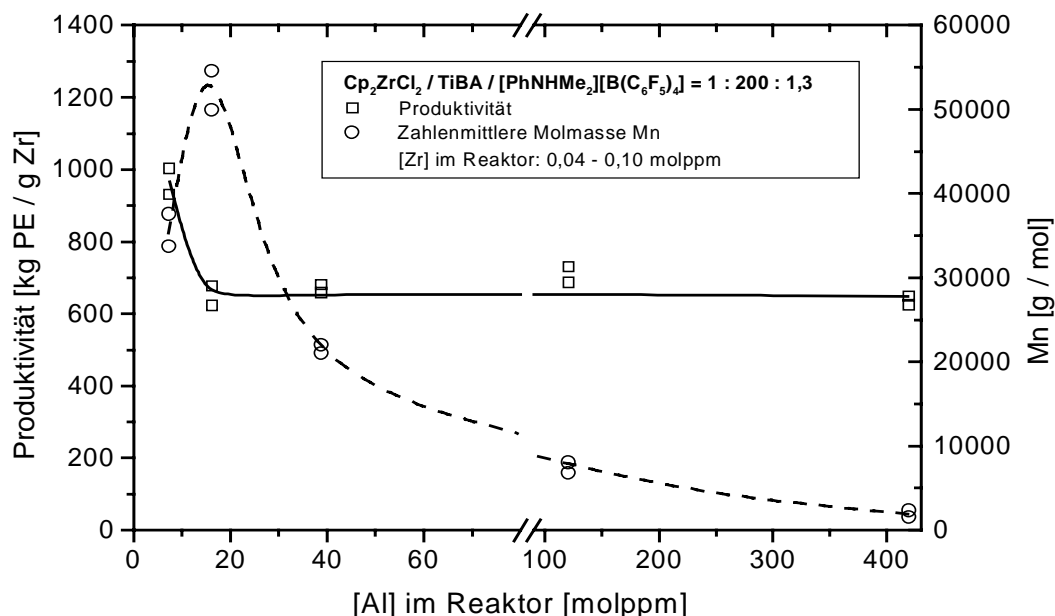


Abbildung 5-2: Produktivität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration (TiBA) im Reaktor.
Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$, *n*-Hexan im Zulauf = 10 mol%.

Eine meßbare Polymerisation kommt nur dann zustande, wenn eine Mindestkonzentration Aluminium im Reaktor vorhanden ist. Wird dem *n*-Hexan kein weiteres TiBA zugesetzt, muß diese Mindestmenge Aluminium durch die Katalysatorlösung in den Reaktor gefördert werden. Für Cp_2ZrCl_2 liegt diese Konzentration bei 8 molppm Aluminium im Reaktor und entspricht dem Maximum der Produktivität. $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ benötigt eine Mindestkonzentration von 3 molppm Aluminium im Reaktor und besitzt bei dieser Konzentration eine Produktivität von 2500 kg PE/g Zr, d. h. durch Anheben der TiBA Konzentration auf 11 molppm läßt sich die Produktivität von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ um den Faktor 4 steigern.

Der Einfluß der Aluminiumkonzentration im Reaktor auf die Molmassen wird ausführlich weiter hinten in diesem Kapitel diskutiert.

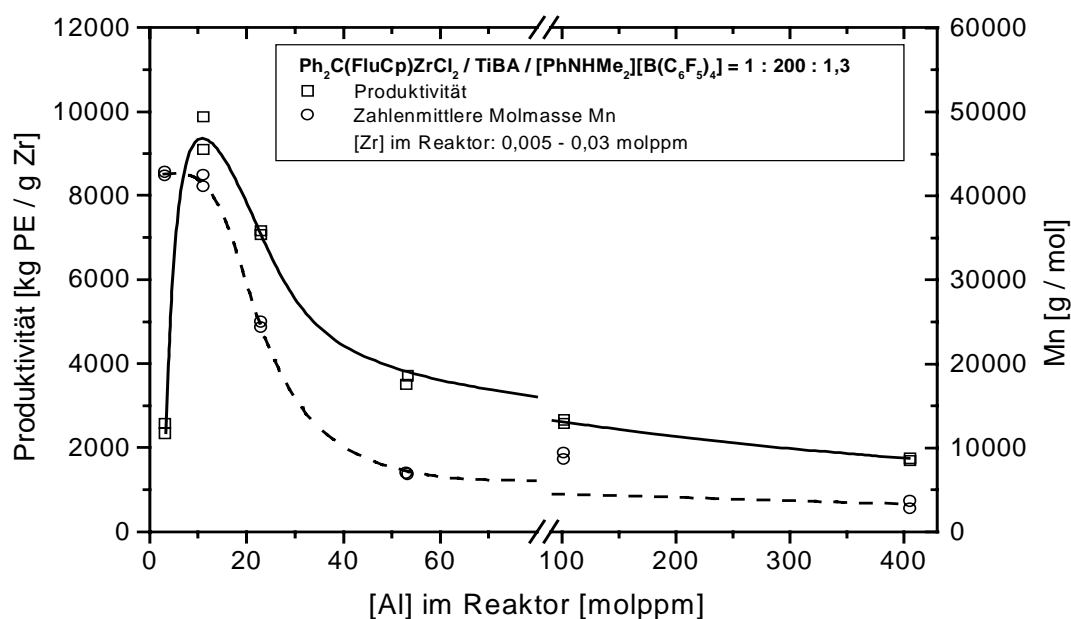


Abbildung 5-3: Produktivität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration (TiBA) im Reaktor.
 Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$,
n-Hexan im Zulauf = 10 mol%.

Die Ergebnisse machen deutlich, daß für eine optimale Polymerisation, d. h. maximale Produktivitäten und Molmassen, im Reaktor eine Mindestkonzentration Aluminiumalkyl vorhanden sein muß. Erstaunlich ist, daß eine Konzentration von nur 10 molppm TiBA im Reaktor ausreicht, damit beide Katalysatoren maximale Produktivitäten erzielen. Dieser Wert ist noch um den Faktor 4 geringer als in früheren Arbeiten angenommen wurde [SCH-99]. Unterhalb von 10 molppm TiBA sind offensichtlich nicht genügend Aluminiumalkyle im Reaktor vorhanden, um alle Katalysatorgifte abzufangen, so daß einige der aktiven Zentren mit Verunreinigungen abreagieren. Deswegen zeigt $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ unterhalb einer Aluminiumkonzentration von 10 molppm im Reaktor nur eine verringerte Produktivität, während Cp_2ZrCl_2 nicht mehr aktiv ist.

Der stetige Abfall der Produktivität für das Katalysatorsystem $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit steigender TiBA Konzentration im Reaktor wird vermutlich durch Gleichgewichtsreaktionen des Aluminiumalkyls mit den polymerisationsaktiven Spezies verursacht. Dabei werden heterodinukleare Spezies gebildet, so daß die freien Koordinationsstellen am Kation blockiert sind (Abbildung 5-4).

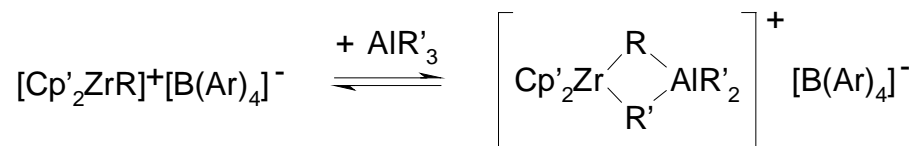


Abbildung 5-4: Reversible Deaktivierung polymerisationsaktiver Kationen.

Liegt dieses Gleichgewicht ganz auf der Seite des freien Kations ist die Konzentration an aktiven Zentren am höchsten und es werden maximale Produktivitäten erzielt. Mit zunehmender Konzentration an Aluminium verschiebt sich das Gleichgewicht immer mehr in Richtung komplexierter Metallocenspezies, die nicht mehr polymerisationsaktiv sind. Da dieses Gleichgewicht reversibel ist, werden die komplexierten Kationen als *schlafende Zentren* bezeichnet. Werden aktive Zentren während der Polymerisation irreversibel deaktiviert, können durch das Gleichgewicht schlafende Zentren reaktiviert und aktive Spezies nachgebildet werden.

Für das Vorliegen dieses Gleichgewichtes und die Komplexierung des aktiven Kations durch Aluminiumalkyle gibt es mehrere Hinweise. In Kapitel 4 dieser Arbeit wurde gezeigt, daß bei der Aktivierung von Cp_2ZrCl_2 und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ in hoch konzentrierten Lösungen verbrückte Spezies zwischen dem aktiven Komplex und TiBA auftreten und NMR spektroskopisch nachweisbar sind und daß eine starke Abhängigkeit von dem eingesetzten $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis besteht.

Die Arbeitsgruppen von Fink und Brintzinger untersuchten NMR spektroskopisch die Konzentrationsabhängigkeit der Bildung homodinuklearer Kationen des Typs $[(\text{Cp}_2\text{ZrMe})_2(\mu\text{-Me})][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ bei der Umsetzung von Cp_2ZrMe_2 mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Sie konnten nachweisen, daß bei einem $[\text{Zr}] / [\text{B}]$ -Verhältnis von zwei das Anion $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ bei geringen Zirkoniumkonzentrationen durch Lösungsmittel vom Kation getrennt vorliegt und mit steigender Zirkoniumkonzentration immer mehr an das Kation koordiniert und Komplexe des Typs $[(\text{Cp}_2\text{ZrMe})_2(\mu\text{-Me})^+ \cdots \text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ bildet [BRI-96].

Weitere NMR Untersuchungen wurden von Bochmann und Mitarbeitern an binären Katalysatorsystemen durchgeführt. Bei der Umsetzung von Dimethylzirkoniumkomplexen $\text{Cp}'_2\text{ZrMe}_2$ mit Tritylborat $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ konnten bei tiefen Temperaturen von -60 bis -50 °C und $[\text{Zr}] / [\text{Al}]$ -Verhältnissen von 2 als Hauptprodukte homodinukleare kationische Methylzirkoniumkomplexe NMR spektrosko-

pisch nachgewiesen werden (Abbildung 5-5 oben). In Gegenwart von einem Äquivalent Trimethylaluminium (TMA) wurden bevorzugt heterodinukleare Komplexe des Typs $[\text{Cp}'_2\text{M}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$ gebildet (Abbildung 5-5 Mitte). Beide Gleichgewichtsreaktionen konkurrieren mit der Olefinkomplexierung und dem anschließenden Wachstumsschritt (Abbildung 5-5 unten) [BOC-94].

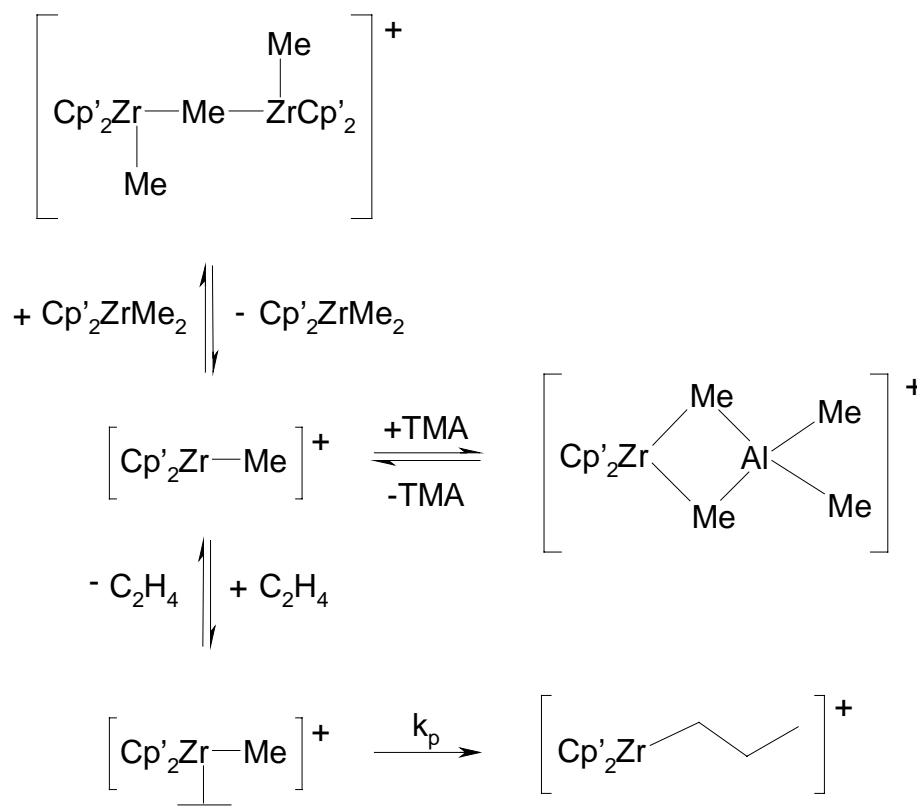


Abbildung 5-5: Reversible Gleichgewichte: Bildung homo- und heterodinuklearer Kationen bei tiefen Temperaturen.

Auch ethylverbrückte homo- und heterodinukleare Hafniumkomplexe des Typs $[(\text{Cp}_2\text{HfEt})_2(\mu\text{-Et})]^+$ und $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\mu\text{-Et})_2\text{AlEt}_2]^+$ wurden von Bochmann auf diesem Weg dargestellt und NMR spektroskopisch charakterisiert. Bochmann nimmt an, daß die verbrückten Komplexe nicht polymerisationsaktiv sind und im Gleichgewicht mit den freien aktiven Metallocenkationen stehen. Die dinuklearen Komplexe müssen erst zerfallen, um die aktiven Spezies zu bilden (vgl. Abbildung 5-5) [BOC-95]. Dies zeigte sich in Propylenpolymerisationen bei 0,1 MPa Propylen- druck und 20 °C mit dem Katalysatorsystem *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrMe₂ / [Ph₃C] [B(C₆F₅)₄] / AlR₃. Die höchsten Produktivitäten wurden bei einem [Zr] / [Al]-Verhältnis von eins gefunden. Überschüsse von Zirkonium oder Aluminium führten in beiden Fällen zu einer drastischen Abnahme der Produktivität [BOC-94, BOC-95].

Im Gegensatz zum Katalysatorsystem $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2]$ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ fällt die Produktivität beim Katalysatorsystem Cp_2ZrCl_2 / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit steigender Aluminiumkonzentration nicht weiter ab, sondern bleibt konstant. Dies könnte ein Hinweis auf eine Deaktivierung sein, bei der die aktiven Zentren schon mit einem geringen Überschuß Aluminiumalkyl irreversibel zu einer neuen, weniger aktiven Metallocenspezies reagieren. Die Produktivität der neuen aktiven Metallocenspezies ist unabhängig von der Aluminiumkonzentration im Reaktor.

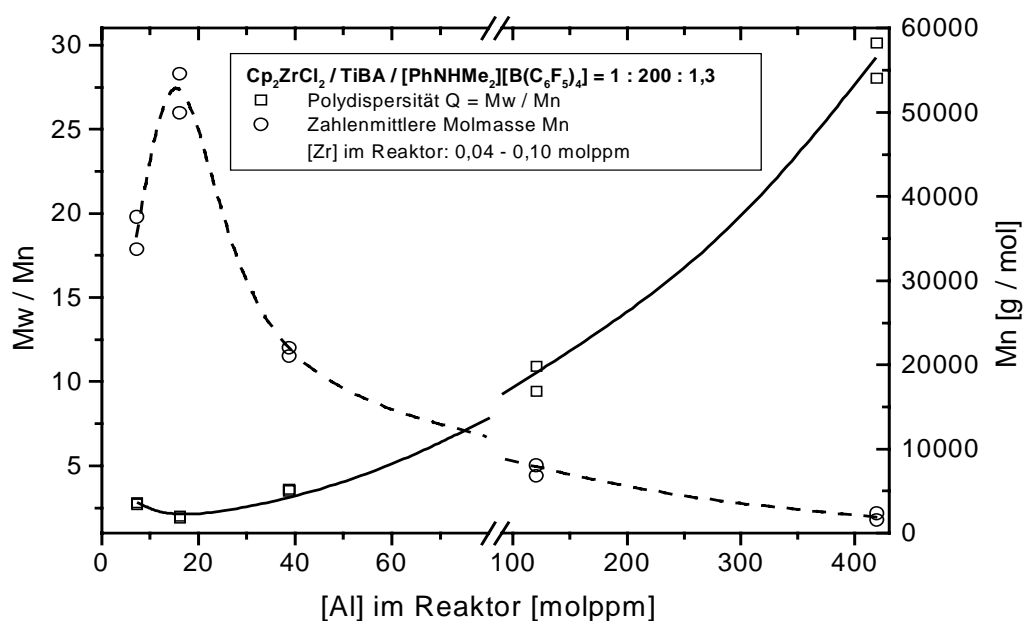


Abbildung 5-6: Polydispersität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration (TiBA) im Reaktor.
Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$, n-Hexan im Zulauf = 10 mol%.

In Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7 sind die zahlenmittleren Molmassen (gestrichelte Kurven) und die Polydispersitäten (durchgezogene Kurven) der Polymerproben aufgetragen, die mit den Katalysatorsystemen Cp_2ZrCl_2 / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bei unterschiedlichen Aluminiumkonzentrationen im Reaktor erhalten wurden.

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ erzeugt die höchsten Molmassen von 43000 g/mol zwischen 3 und 10 molppm Aluminium im Reaktor. Cp_2ZrCl_2 zeigt ein Maximum im Verlauf der Molmassen bei 15 molppm Aluminium im Reaktor, das mit 52000 g/mol etwas hö-

her als das von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ ist. Diese hochmolekularen Polymere besitzen eine für Single-Site-Katalysatoren übliche enge Molmassenverteilung mit Polydispersitäten von zwei.

Wird die Aluminiumkonzentration im Reaktor auf 400 molppm erhöht, fallen die Molmassen für beide Katalysatoren auf unter 5000 g/mol ab und die Polydispersitäten steigen stark an. Dies liegt an der zunehmenden Ethylenoligomerisierung an den Aluminiumzentren, d. h. es wird anteilig mehr Wachs in den Polymeren gebildet. Gleichzeitig steigt die Zahl der Übertragungsreaktionen auf das Aluminium an (vgl. Kapitel 2.3.2). Dies bestätigt die bimodale Molmassenverteilung, die ab 20 bis 50 molppm Aluminium im Reaktor in den GPC Kurven zu sehen ist. Die Abhängigkeit der Wachsbildung von den Polymerisationsbedingungen wurde ausführlich von Schmitz in seiner Dissertation untersucht [SCH-99].

Unterhalb von 10 molppm fallen die Molmassen auf etwa 35000 g/mol für Cp_2ZrCl_2 ab und die Polydispersitäten steigen leicht an. Aufgrund der geringen Aluminiumkonzentration ist nicht genug Scavenger im Reaktor vorhanden, um die aktiven Zentren vor Katalysatorgiften zu schützen. Deswegen liegt nur eine sehr geringe Konzentration an aktiven Zentren vor, die mit niedriger Produktivität polymerisieren. Der Anteil des vom Metallocenkatalysator gebildeten Polymers ist klein im Vergleich zu der Menge an Wachs, die durch TiBA produziert werden. Dies erklärt den Anstieg der Polydispersität. Für $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ ist kein Abfall der Molmassen unterhalb von 10 molppm zu beobachten.

Die Dichten und die Schmelzpunkte der Polymerproben liegen im Bereich des HDPE. Sie fallen mit steigendem Wachsanteil ab. Die Polymere des Katalysatorsystems Cp_2ZrCl_2 / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ besitzen Dichten zwischen 0,954 und 0,934 g/cm³ und Schmelztemperaturen zwischen 135,0 und 130,4 °C. $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ produziert Polymere mit geringfügig höheren Dichten zwischen 0,964 und 0,942 g/cm³ und Schmelzpunkten zwischen 135,6 und 131,8 °C.

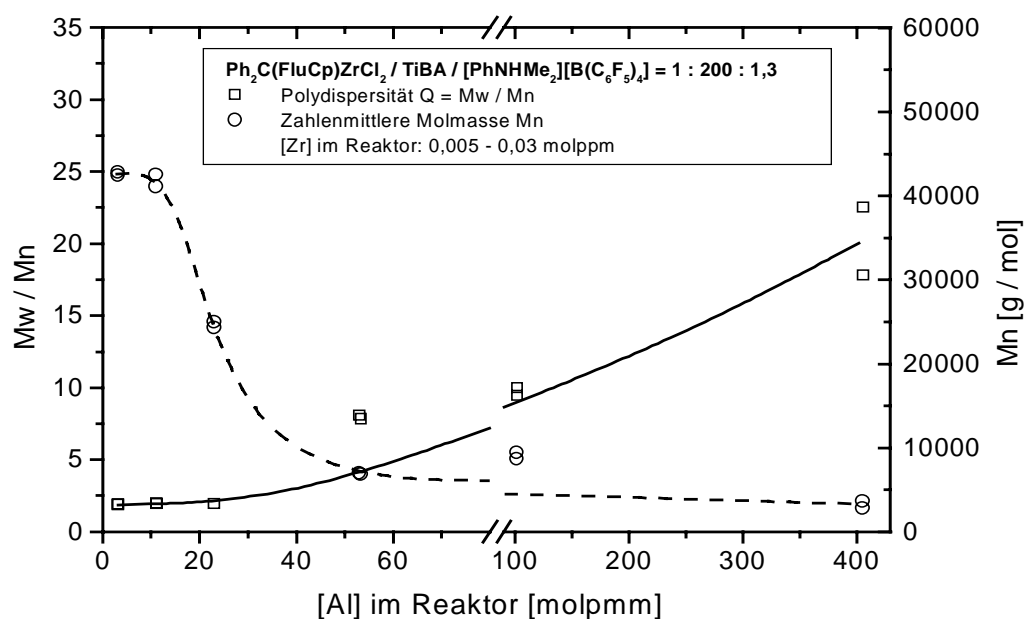


Abbildung 5-7: Polydispersität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration (TiBA) im Reaktor.
Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$, *n*-Hexan im Zulauf = 10 mol%.

5.4.2 Einfluß der TEA Konzentration im Reaktor auf Produktivität und Polymereigenschaften

Um den Einfluß von TEA zu untersuchen, wurden Polymerisationen mit den Katalysatorsystemen $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 / \text{TiBA} / [\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2 / \text{TiBA} / [\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ durchgeführt und die TEA Konzentration im Reaktor von 10 auf 400 molppm erhöht. In Abbildung 5-7 ist die Produktivität beider Systeme über der Aluminiumkonzentration im Reaktor aufgetragen. Die beiden ersten Meßpunkte jeder Kurve in Abbildung 5-8 entsprechen einem Versuch mit purem *n*-Hexan im Zulauf und sind identisch zu den Meßpunkten aus Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3.

Die Produktivitäten sind beim Einsatz von TEA deutlich geringer als beim Einsatz von TiBA. Für sinnvolle Messungen mußte deswegen die Katalysatorkonzentration bei den Versuchen mit TEA erhöht werden, so daß der Anteil TiBA aus der Katalysatorlösung im Reaktor zwischen 10 und 25 molppm betrug.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit TiBA im Reaktor fallen die Produktivitäten beider Katalysatorsysteme ab einer Konzentration von 10 molppm TEA im Reaktor ab. Ein Maximum der Produktivität wie in Abbildung 5-3 ist nicht zu beobachten. Die Produktivität von Cp_2ZrCl_2 / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (durchgezogene Kurve) fällt von 1000 kg PE/g Zr auf 450 kg PE/g Zr ab. Das Katalysatorsystem $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ist doppelt so produktiv (gestrichelte Kurve). Die Produktivität fällt von 2500 kg PE/g Zr auf 800 kg PE/g Zr ab. Höhere TEA Konzentrationen im Reaktor haben keinen weiteren Einfluß auf die Produktivität beider Katalysatorsysteme.

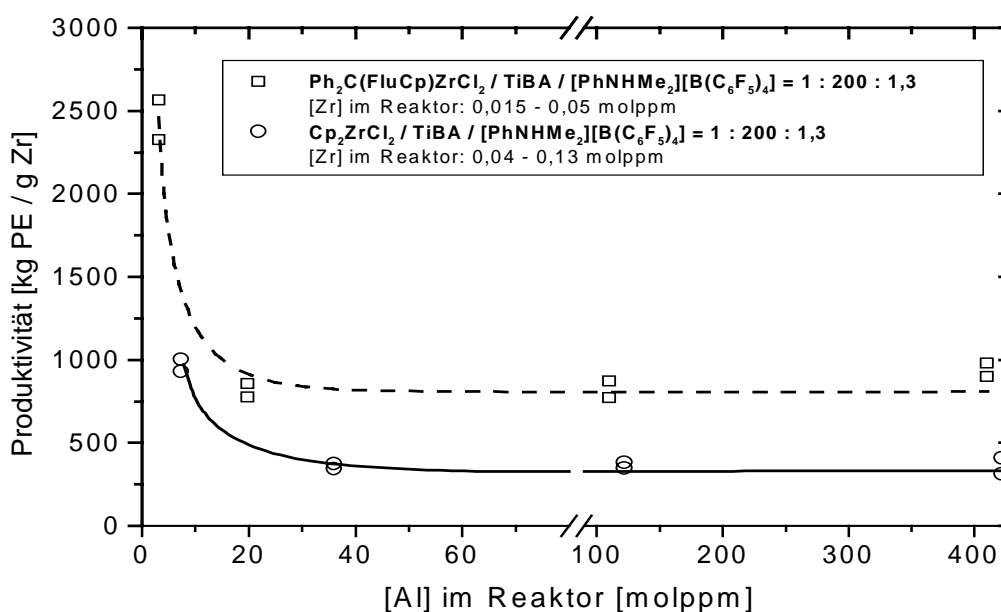


Abbildung 5-8: Produktivität in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration (TEA) im Reaktor.

Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$, *n*-Hexan im Zulauf = 10 mol%.

Der Abfall auf eine konstante Produktivität ist vergleichbar mit den Ergebnissen, die für Cp_2ZrCl_2 in Kapitel 5.4.1 beschrieben werden. Schon eine geringe Menge TEA reagiert irreversibel mit den aktiven Metallocenspezies zu weniger aktiven Verbindungen, deren Aktivität von der Aluminiumkonzentration unabhängig ist.

In der Literatur ist für Polymerisationen mit ternären Katalysatorsystemen unter 1 MPa beschrieben, daß mit TEA niedrigere Produktivitäten erhalten werden als mit TiBA als Cokatalysator. Naga und Mitarbeiter fanden für Propylenpolymerisa-

tionen bei 40 °C mit den ternären Katalysatorsystemen $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ / AlR_3 / $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $rac\text{-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ / AlR_3 / $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ Verläufe mit einem Maximum der Produktivität für TiBA und TEA. Für das System $\text{Me}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ / AlR_3 / $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ hingegen fällt die Produktivität für beide Aluminiumalkyle ab, ohne ein Maximum zu durchlaufen. Bei allen drei Katalysatorsystemen sind die Produktivitäten bei Verwendung von TEA statt TiBA deutlich niedriger [NAG-98]. In einer späteren Arbeit von Naga wurden Polymerisationsgeschwindigkeits-Zeit Profile von Ethylenpolymerisationen mit den ternären Katalysatorsystemen Cp_2ZrCl_2 / AlR_3 / Aktivator und $rac\text{-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ / AlR_3 / Aktivator ($\text{R} = \text{Me, Et, Bu}^i$; Aktivator = $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) gemessen. Die beobachteten Produktivitäten steigen in der Reihenfolge $\text{TMA} < \text{TEA} \ll \text{TiBA}$ und $\text{Boran} < \text{Borat}$. Naga erklärt diese Beobachtungen über homo- und heterodinukleare Komplexe die sich in Gleichgewichtsreaktionen bilden und schlafende Zentren erzeugen (vgl. Kapitel 5.4.1 und Abbildung 5-5) [NAG-99].

Brintzinger und Mühlhaupt sprechen in diesem Zusammenhang von einem unterschiedlich stabilisierenden Einfluß des Cokatalysators. Propylenpolymerisationen mit dem binären Katalysatorsystem $rac\text{-Me}_2\text{Si(2-Me-Benz[e]Ind)}_2\text{ZrMe}_2$ / $[\text{PhHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bei 40 °C und 0,3 MPa Propylendruck zeigten beim Wechsel von TiBA zu TEA als Scavenger keine Produktivitäten mehr. In NMR Experimenten wurden daraufhin aktive kationische $\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\mu\text{-Me})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ Komplexe vergleichend mit 2 Äquivalenten TiBA und TEA umgesetzt. Nach der Reaktion mit TEA war im NMR kein Signal des Ausgangskomplexes mehr vorhanden. Es zeigten sich mindestens vier neue Spezies. Im Falle der Umsetzung mit TiBA war dagegen das Ausgangssignal noch nahezu vollständig zu sehen. Dies ist ein deutlicher Hinweis, daß die aktive Spezies in Gegenwart von TEA zu neuen inaktiven Verbindungen umgesetzt wird [BRI-98b].

Im Unterschied zu den Versuchen von Naga wurden die für diese Arbeit verwendeten Katalysatoren immer mit TiBA als Cokatalysator aktiviert. Dadurch ist belegt, daß die aktiven Zentren erst im Reaktor mit TEA zu weniger aktiven Spezies abreagieren.

Die Abhängigkeit der Polymereigenschaften von der TEA Konzentration im Reaktor sind in Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10 abgebildet. Auch in diesen Abbildungen entsprechen die ersten Meßpunkte Polymerisationen mit purem *n*-Hexan im

Zulauf und sind identisch mit den Meßpunkten aus Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7.

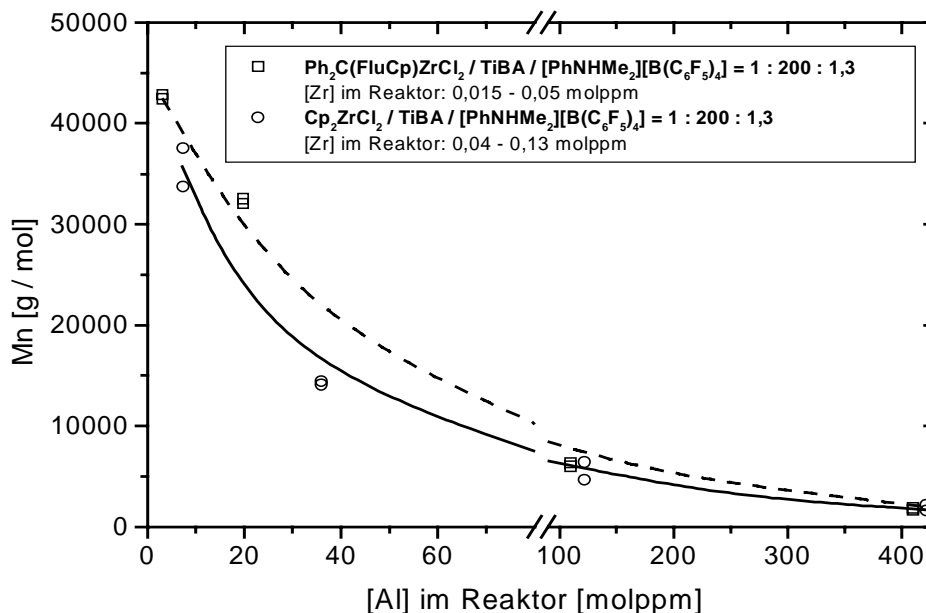


Abbildung 5-9: Zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration (TEA) im Reaktor.
Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$, *n*-Hexan im Zulauf = 10 mol%.

Generell sind die Molmassen, die mit TEA im Reaktor produziert werden etwas niedriger im Vergleich zu den Molmassen, die mit TiBA im Reaktor erhalten werden. Zwei Gründe sind verantwortlich für die geringeren Molmassen beim Einsatz von TEA. TEA neigt mehr zur Oligomerisierung von Ethylen am Aluminium als TiBA. Die Abhängigkeit der Aufbaureaktionen von der Art des Aluminiumalkyls wird in der Arbeit von Grünig beschrieben [GRÜ-85]. Weiterhin ist in der Literatur bekannt, daß mit TEA mehr Übertragungsreaktionen auf das Aluminium stattfinden als mit TiBA. Dadurch sinkt die Molmasse des Polymers ab (vgl. Kapitel 2.3.2). Durch eine getrennte Betrachtung des Wachsanteils und des hochmolekularen Polymeranteils kann zwischen diesen Effekten unterschieden werden (vgl. Kapitel 5.5). Innerhalb der TEA Meßreihen produzieren beide Katalysatorsysteme die höchsten Molmassen mit purem *n*-Hexan, Cp_2ZrCl_2 35000 g/mol und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ 43000 g/mol. Schon mit geringen TEA Konzentrationen im Zulauf fallen die Molmassen für beide Katalysatorsysteme stark ab. Mit 400 molppm TEA im Zulauf werden Molmassen von 2000 g/mol erhalten. Die GPC Kurven zei-

gen durch die Aufbaureaktionen am Aluminium zunehmend bimodale Verteilungen.

Naga untersuchte den Einfluß unterschiedlicher Aluminiumalkyle auf die Übertragungsreaktionen in Polymerisationen von Propylen mit ternären Katalysatorsystemen. Generell fielen bei Verwendung von TEA als Cokatalysator die Molmassen mit steigendem $[Al] / [Zr]$ stärker ab, als bei Verwendung von TiBA als Cokatalysator. Für $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ und $rac\text{-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ waren die Molekulargewichte der Polymere beim Einsatz von TiBA nahezu unabhängig vom $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis. Bei Verwendung von TEA nahmen die Molekulargewichte mit Erhöhung des $[Al] / [Zr]$ -Verhältnisses stark ab. Setzte er $\text{Pr}^i(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ als Katalysator ein fand er einen Abfall der Molmassen für beide Aluminiumalkyle. Durch Endgruppenanalysen konnte Naga zeigen, daß die niedrigen Molmassen durch Übertragungsreaktionen auf das Aluminiumalkyl verursacht wurden [NAG-98].

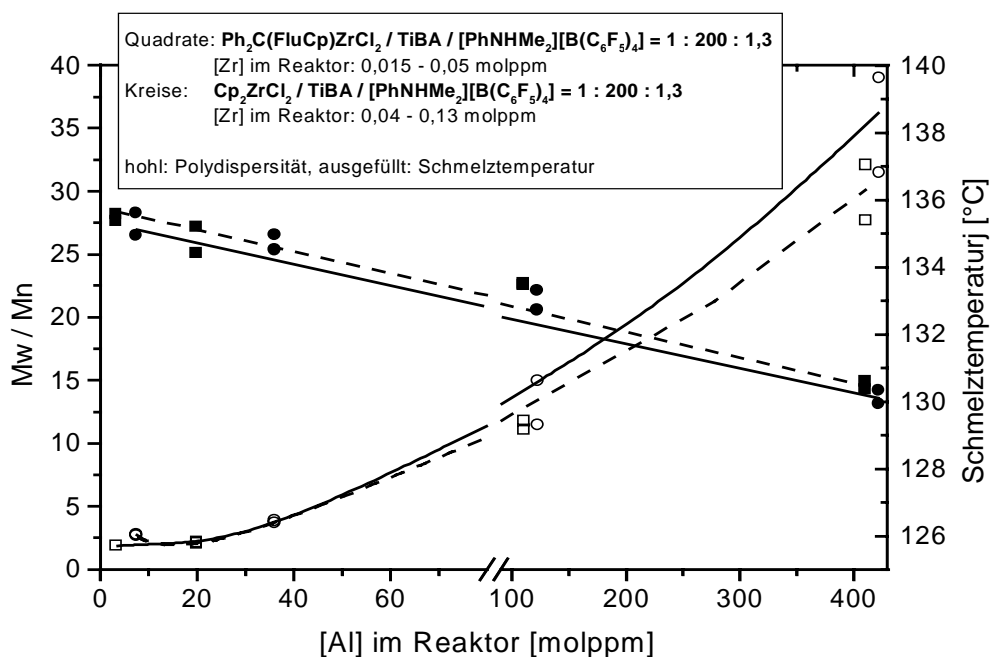


Abbildung 5-10: Polydispersität und Schmelztemperatur in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration (TEA) im Reaktor.
 Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$, *n*-Hexan im Zulauf = 10 mol%.

Die Polydispersitäten und Schmelzpunkte der Polymere zeigen erwartungsgemäß die gleiche Abhängigkeit wie bei den Versuchen mit TiBA und sind für beide Katalysatorsysteme nahezu identisch (Abbildung 5-10). Polydispersitäten von zwei

werden bei Aluminiumkonzentrationen unter 20 molppm erhalten. Durch den zunehmenden Wachsanteil und die zunehmende Zahl der Übertragungsreaktionen steigen die Polydispersitäten bis auf 35 bei einer Konzentration von 400 molppm Aluminium im Reaktor an. Analog dazu fallen die Schmelztemperaturen von 136 auf 130 °C ab.

5.5 Auswertung der Molmassen

Die Molmassen der Ethylenpolymere zeigen mit steigender Aluminiumkonzentration im Reaktor eine zunehmende bimodale Verteilung, da an den Aluminiumzentren wachsartige Polyethylenoligomere aufgebaut werden. Abbildung 5-11 und Abbildung 5-12 zeigen typische bimodale Verteilungskurven von Polymerproben, die mit dem Katalysatorsystem Cp_2ZrCl_2 / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ hergestellt wurden. Die Aluminiumkonzentration im Reaktor betrug 422 bzw. 36 molppm. Zum Vergleich sind die Molmassenverteilungen (gestrichelte Kurven) und die Häufigkeitsverteilungen (durchgezogene Kurven) aufgetragen. Es wird deutlich, daß wesentlich mehr kurze Polymerketten mit Polymerisationsgraden zwischen 6 und 100 vorliegen, als Polymerketten mit höheren Polymerisationsgraden. Gleichzeitig zeigt die Molmassenverteilung, daß die wenigen langkettigen Polymere den Hauptanteil der Masse des Polymers ausmachen.

Das Ziel der Auswertung ist es, eine mathematische Beschreibung der Molmassenverteilung zu finden, die es ermöglicht die Molmasse und Polydispersität des hochmolekularen Anteils separat zu berechnen.

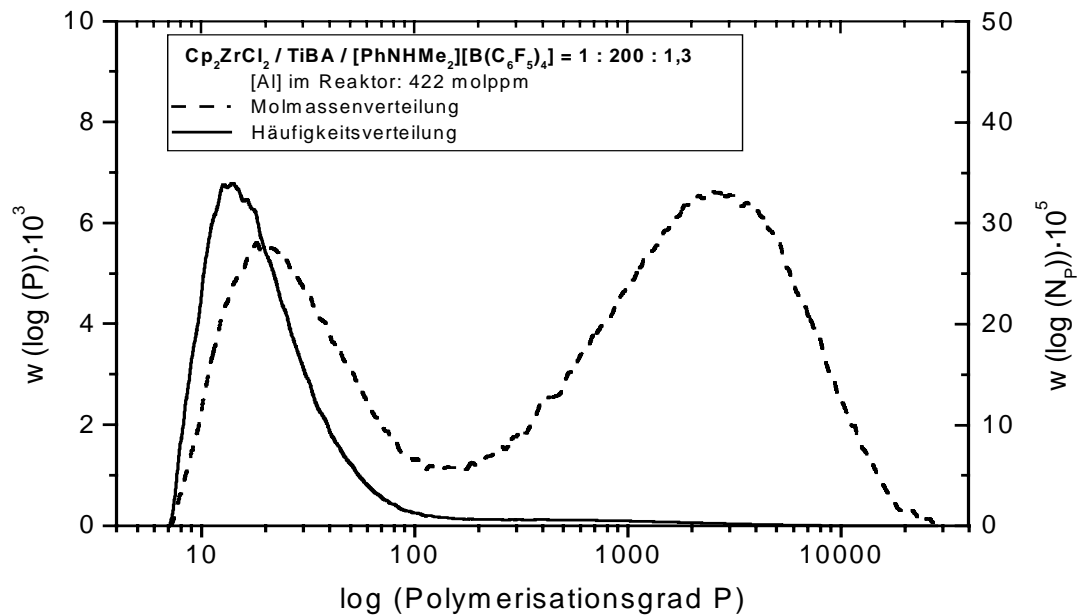


Abbildung 5-11: Molmassen- und Häufigkeitsverteilung eines Polymers mit bimodaler Molmassenverteilung.

Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$, *n*-Hexan im Zulauf = 10 mol%.

Die Schulz-Zimm Verteilungsfunktion (Gleichung 5-1) ist im Regelfall sehr gut geeignet, die Häufigkeitsverteilung (durchgezogene Kurven) abzubilden [BOY-93]. Durch Summation mehrerer Verteilungen lassen sich neben monomodalen Verteilungen ($n=1$) auch polymodale Verteilungen ($n>1$) beschreiben.

$$w(N_P) = \sum_n C_n \cdot P^{Z_n} \cdot e^{-\frac{P}{y_n}} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

$w(N_P)$ = Häufigkeitsverteilung des Polymerisationsgrades P

P = Polymerisationsgrad

C_n = von Z unabhängiger Parameter

Z_n = Parameter, der die Breite der Verteilungskurve beschreibt

$Z \gg 1$: enge Verteilung,

$Z = 0$: Schulz-Flory Verteilung ($M_w / M_n = 2$),

$-1 < Z < 0$ sehr breite Verteilung.

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{Z+2}{Z+1}$$

y_n = Parameter, verknüpft den mittleren Polymerisationsgrad \bar{P} mit Z

$$(y = \frac{\bar{P}}{(Z+1)})$$

Auch wenn die Schulz-Zimm Verteilung äußerst flexibel und in der Lage ist, unterschiedlich breite Verteilungen durch Anpassung des Parameters Z zu beschreiben, gelingt dies für die wachshaltigen Polymere nicht. Eine iterative Anpassung der Parameter liefert keine vernünftigen Werte, da die Anzahl der langen Polymerketten zu gering ist im Vergleich zu den kurzen Polymerketten (vgl. Abbildung 5-11). Liegen nur geringe Wachsanteile im Polymer vor, kommt es zusätzlich zu sehr starken Schwankungen in der Häufigkeitsverteilung im Bereich kleiner Polymerisationsgrade (Abbildung 5-12).

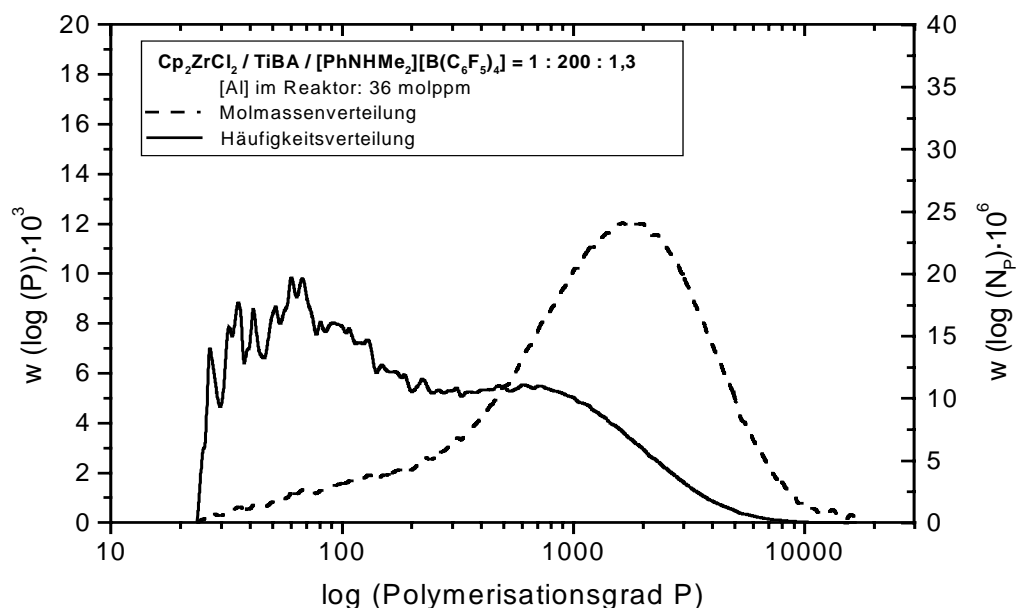


Abbildung 5-12: Molmassen- und Häufigkeitsverteilung bei sehr geringem Wachsanteil im Polymer.

Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$, n-Hexan im Zulauf = 10 mol%.

Mit der Schulz-Zimm Verteilung lassen sich jedoch auch die Molmassenverteilung (gestrichelte Kurven in Abbildung 5-11 und Abbildung 5-12) sehr gut wiedergeben. Abbildung 5-13 zeigt die Molmassenverteilung aus Abbildung 5-11 und die Regression der Kurve auf Basis einer bimodalen Schulz-Zimm Verteilung ($n=2$). Die Parameter der Verteilung wurden iterativ unter Verwendung des Levenberg-

Marquardt-Algorithmus an die Meßwerte angepaßt. Insbesondere für den hochmolekularen Teil läßt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Regression mit den Meßwerten erzielen. Kleine Abweichungen für den niedermolekularen Teil können auf Ungenauigkeiten der GPC Messungen zurückgeführt werden, da der Brechungsindexdetektor im niedermolekularen Bereich keine lineare Abhängigkeit von der Polymerkonzentration aufweist. Das Ergebnis dieser Regression ist eine Gleichung, die den Kurvenverlauf der Molmassenverteilung relativ genau wiedergibt.

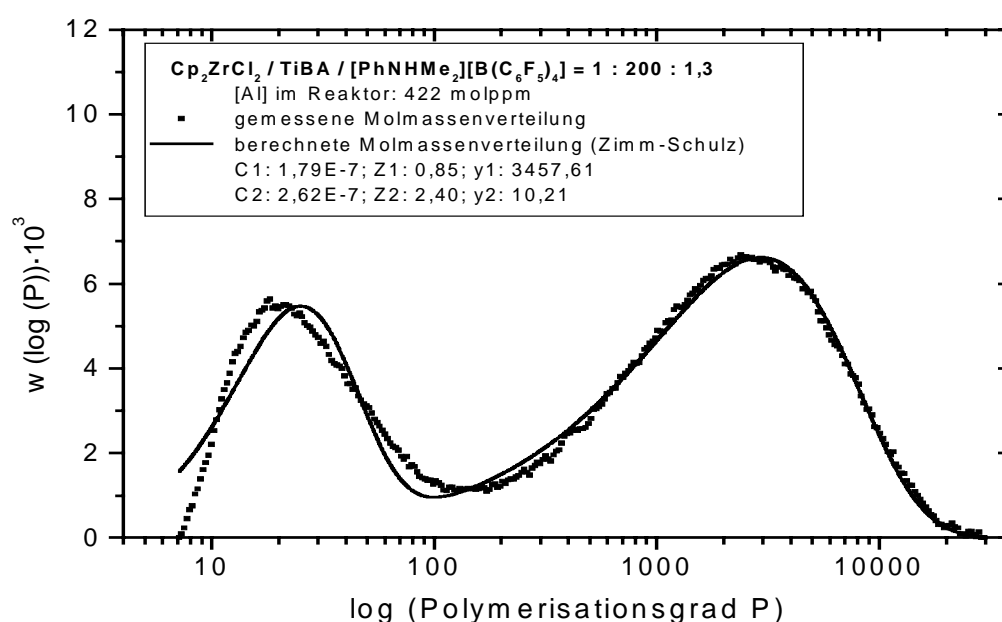


Abbildung 5-13: Gemessene und berechnete Molmassenverteilung.

Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$,
n-Hexan im Zulauf = 10 mol%.

Aus der GPC Messung wurde für die Polymerprobe aus Abbildung 5-13 eine zahlenmittlere Molmasse von 2200 g/mol und eine Polydispersität von 31,5 ermittelt. Die Regression ergibt eine zahlenmittlere Molmasse von 1800 g/mol und eine Polydispersität von 35,0.

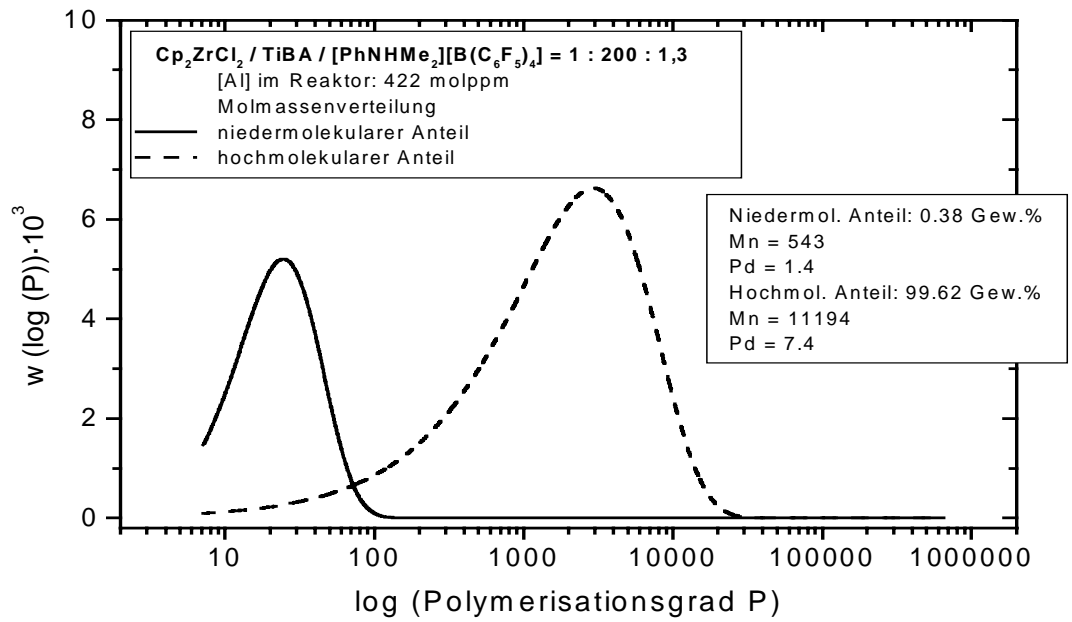


Abbildung 5-14: Berechneter nieder- und hochmolekularer Anteil einer Polymerprobe.
 Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$,
 n-Hexan im Zulauf = 10 mol%

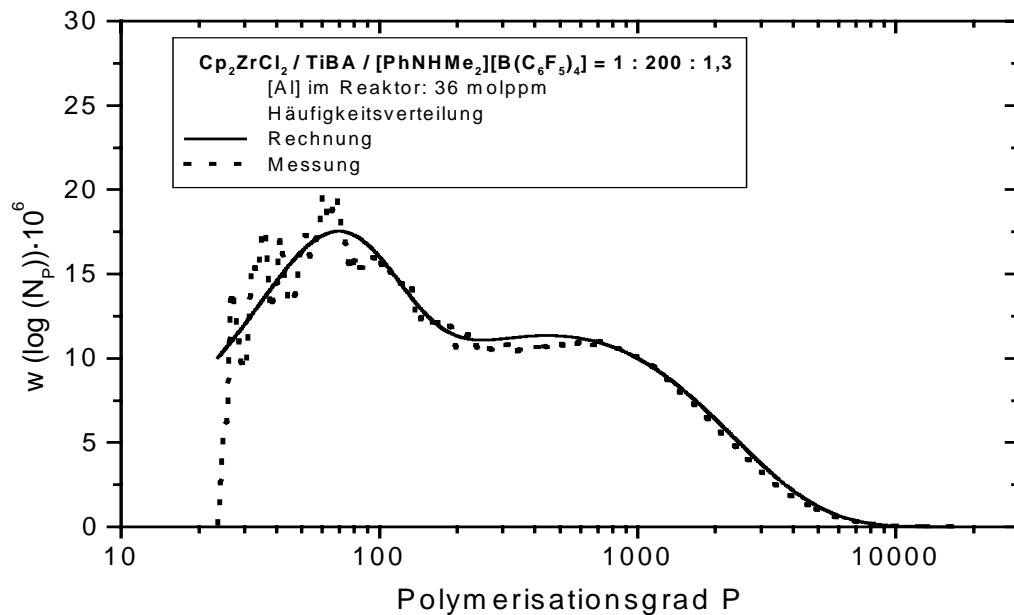


Abbildung 5-15: Gemessene und berechnete Häufigkeitsverteilung bei sehr geringem
 Wachsanteil im Polymer.
 Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$,
 n-Hexan im Zulauf = 10 mol%.

Es ist jetzt möglich, den nieder- und den hochmolekularen Anteil getrennt zu berechnen (Abbildung 5-14), indem jeweils der entsprechende Term aus der empirisch ermittelten Gleichung eliminiert wird. Der Wachsanteil dieser Polymerprobe beträgt nur 0,38 Gew.%. Wie oben beschrieben machen die langen Ketten den weitaus größten Anteil an der Masse des Polymers aus.

Auch Häufigkeitsverteilungen für Polymerproben mit sehr geringem Wachsanteil können sehr genau wiedergegeben werden. Abbildung 5-15 zeigt die gemessene Häufigkeitsverteilung aus Abbildung 5-12 und die entsprechende Rechnung.

Die Ergebnisse aus Kapitel 5.4 haben gezeigt, daß die Molmassen der Polymere, die mit TEA im Reaktor polymerisiert wurden, etwas niedriger sind als die Molmassen der Polymere, die bei vergleichbaren TiBA Konzentrationen erhalten wurden. Naga hatte festgestellt, daß TEA stärker zu Übertragungsreaktionen neigt als TiBA [NAG-98]. Um diesen Befund zu überprüfen, wurden nach der oben beschriebenen Methode die, bei unterschiedlichen Aluminiumkonzentrationen, erhaltenen Molmassenverteilungen regressiv angepaßt und der jeweils hoch- und niedermolekulare Anteil separat ausgewertet. Für jede Aluminiumkonzentration wurden die Ergebnisse gemittelt und in Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 aufgelistet.

Die Tabellen zeigen, daß die Wachsanteile in allen Polymeren auch für hohe Aluminiumkonzentrationen sehr gering bleiben (<0,5 %). Trotzdem ist bei Verwendung von TEA der niedermolekulare Anteil etwa doppelt so groß wie bei Verwendung von TiBA, d. h. TEA neigt stärker zu Aufbaureaktionen am Aluminium als TiBA.

Der Vergleich der hochmolekularen Anteile der Polymere zeigt einen stärkeren Einfluß des Aluminiumalkyls beim Cp_2ZrCl_2 als beim $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$. Die zahlenmittleren Molmassen des hochmolekularen Anteils, die mit TiBA im Reaktor erhalten werden, fallen beim Zirconocen von 47900 auf 15700 g/mol ab, und die Polydispersität steigt von 2 auf 4,5 an, wenn die Aluminiumkonzentration von 16 auf 420 molppm angehoben wird. Im Gegensatz dazu bleibt der hochmolekulare Anteil der Polymere des $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ relativ einheitlich mit Polydispersitäten zwischen 2 und 2,3. Die zahlenmittlere Molmasse fällt lediglich von 40200 auf 35300 g/mol ab.

Tabelle 5-1: Berechnete Hoch- und Niedermolekulare Anteile für Cp_2ZrCl_2 .

[Al] [molppm]		Hochmolekularer Anteil			Niedermolekularer Anteil		
		%	Mn [g/mol]	Q	%	Mn [g/mol]	Q
TiBA	7	100	31000	3,0	-	-	-
	16	100	47900	2,0	-	-	-
	39	99,96	24300	3,1	0,04	1400	1,2
	121	99,93	17400	4,0	0,07	640	1,2
	419	99,71	15700	4,5	0,29	490	1,3
TEA	36	99,86	21100	3,0	0,14	1800	1,3
	122	99,87	20000	3,7	0,13	670	1,3
	422	99,59	13900	6,4	0,41	550	1,3

Die Werte bei 23 und 53 molppm fallen durch sehr niedrige Molmassen um 20000 g/mol auf. Die Polydispersität bei 53 molppm ist außerdem mit 2,8 auffällig hoch. Beide Konzentrationen werden deshalb in der Betrachtung nicht berücksichtigt. Mit hohen Konzentrationen TEA im Reaktor werden deutlich uneinheitlichere Polymere erhalten. Beim Cp_2ZrCl_2 steigt die Polydispersität des hochmolekularen Anteils von 3,0 auf 6,4 an und die zahlenmittlere Molmasse fällt auf 13900 g/mol ab, wenn die TEA Konzentration von 36 auf 422 molppm angehoben wird. Beim $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ ist der Einfluß wieder deutlich geringer. Die Polydispersitäten steigen von 2,6 auf 3,7 und die Molmassen fallen bis auf 19600 g/mol ab.

Ein Abfall der Molmasse und ein Anstieg der Polydispersität des hochmolekularen Anteils bedeutet, daß mehr Übertragungsreaktionen vom Metallzentrum auf das Aluminium stattfinden. Aus den beschriebenen Ergebnissen wird deutlich, daß TEA stärker zu Übertragungsreaktionen neigt als TiBA. Desweiteren hat das Ligandensystem einen entscheidenden Einfluß auf die Zahl der Übertragungsreaktionen. Bei Verwendung von TiBA im Reaktor ist beim $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ kaum ein

Einfluß der Aluminiumalkylkonzentration festzustellen, während Cp_2ZrCl_2 einen deutlichen Abfall der Molmassen zeigt. Es läßt sich folgende Reihenfolge bezüglich abfallender Molmassen und ansteigender Polydispersitäten aufstellen: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2 / \text{TiBA} < \text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2 / \text{TEA} < \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 / \text{TiBA} < \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 / \text{TEA}$.

Tabelle 5-2: Berechnete Hoch- und Niedermolekulare Anteile für $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$.

[Al] [molppm]		Hochmolekularer Anteil			Niedermolekularer Anteil		
		%	Mn [g/mol]	Q	%	Mn [g/mol]	Q
TiBA	3	100	40200	2,0	-	-	-
	11	100	39800	2,0	-	-	-
	23	100	22200	2,0	-	-	-
	53	99,96	19500	2,8	0,04	500	1,2
	102	99,88	36200	2,3	0,12	750	1,3
	406	99,79	35300	2,2	0,21	620	1,3
TEA	20	100	27000	2,6	-	-	-
	110	99,82	25100	3,7	0,13	790	1,4
	410	99,60	19600	3,5	0,40	510	1,3

5.5.1 Abschätzung von Übertragungskonstanten auf das Aluminium

Aus dem Einfluß der Aluminiumkonzentration im Reaktor auf die Molmassen lassen sich Aussagen über die Kettenübertragungsreaktionen gewinnen.

Der Polymerisationsgrad (P) läßt sich durch Gleichung 5-2 beschreiben, die formal das Verhältnis der Polymerwachstums- zur Abbruchgeschwindigkeit wiedergibt [FLO-86, NAG-98].

$$P = \frac{\int k_P [C^*] [M]^a dt}{[C^*] + \int (k_{tr,\beta} + k_{trA} [Al]^b + k_{trM} [M]^c) [C^*] dt} \quad \text{Gleichung 5-2}$$

Nach Umformen erhält Naga daraus Gleichung 5-3 [NAG-98].

$$\frac{1}{P} = \frac{k_{tr,\beta} + k_{trM} [M]^c}{k_P [M]^a} + \frac{k_{trA} [Al]^b}{k_P [M]^a} \quad \text{Gleichung 5-3}$$

P = Polymerisationsgrad

k_P = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Polymerisation

$k_{tr,\beta}$ = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der β -Wasserstoffeliminierung

k_{trM} = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der β -Wasserstoffübertragung auf das Monomer

k_{trA} = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Übertragung auf das Aluminiumalkyl

$[M]$ = Monomerkonzentration

$[Al]$ = Aluminiumkonzentration

$[C^*]$ = Konzentration der aktiven Zentren

a, b, c = Reaktionsordnungen

Schmitz hat in seiner Dissertation gezeigt, daß unter den Bedingungen der Hochdruckpolymerisation die Reaktionsordnung bezüglich des Ethylens gleich eins ist [SCH-99]. Unter der Voraussetzung, daß die Ethylenkonzentration ($[Ethylen]$) im Reaktor während der Versuche konstant bleibt und die Reaktionsordnung bezüglich des Aluminiums als eins gesetzt wird (vgl. [NAG-98]) läßt sich die Gleichung vereinfachen zu:

$$\frac{1}{P} = C + \frac{k_{trA} [Al]}{k_P [Ethylen]} \quad \text{Gleichung 5-4}$$

$$\text{mit } C = \frac{k_{tr,\beta} + k_{trM} [M]^c}{k_P [M]^a}$$

Um eine Aussage über die Übertragungsreaktion auf das Aluminium zu gewinnen, wird von den bimodalen Molmassenverteilungen nur der hochmolekulare Anteil des Polymers betrachtet. Die niedermolekularen Wachse werden durch Rechnung aus der Molmassenverteilung eliminiert (vgl. Kapitel 5.5). Es wird angenommen,

daß die zahlenmittlere Molmasse des hochmolekularen Anteils nur durch Übertragungsreaktionen auf das Aluminium abfällt (vgl. Kapitel 5.5, Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2) und nicht durch die Aufbaureaktionen am Aluminium beeinflusst wird. Aus einer linearen Auftragung des reziproken Polymerisationsgrades des hochmolekularen Anteils gegen die Aluminiumkonzentration im Reaktor läßt sich das Verhältnis von $k_{trA}/(k_P \cdot [\text{Ethylen}])$ aus der Steigung der Geraden abschätzen (Abbildung 5-16) [NAG-98].

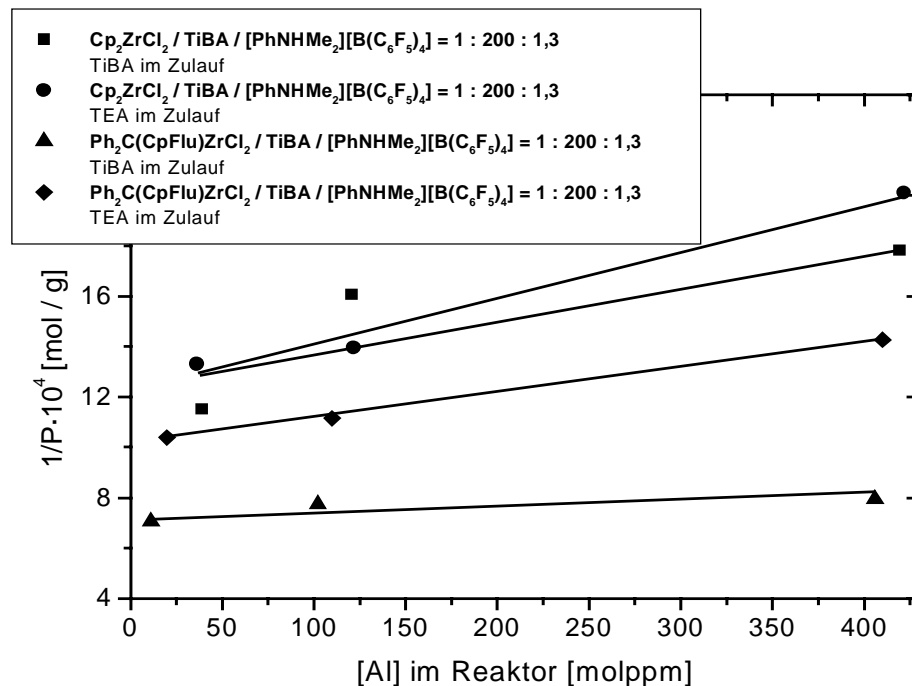


Abbildung 5-16: Abhängigkeit des reziproken Polymerisationsgrades von der Aluminiumkonzentration im Reaktor.

Die Ethylenkonzentration im Reaktor berechnet sich aus der während einer Probezeitnahme dem Reaktor zugeführten Menge Ethylen und der in dieser Zeit produzierten Menge an Polymer über eine Massenbilanz des stationären, kontinuierlich betriebenen Rührkessels. In Tabelle 5-3 und Tabelle 5-4 sind die für die Auftragung relevanten Werte aufgelistet. Die Ethylenkonzentration blieb im Rahmen der Meßgenauigkeit hinreichend konstant.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Insertionsgeschwindigkeit des Ethylens in die wachsende Polymerkette im Verhältnis zur Übertragungsgeschwindigkeit der Polymerkette auf das Aluminium sehr groß ist und die Übertragungsreaktion nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die wenigsten Übertragungsreaktionen finden beim System $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ / TiBA statt. Nach jeder Übertragungsreaktion auf das Aluminium finden 50000 Insertionsreaktionen statt. Wird TiBA im Reaktor durch TEA ersetzt sinkt das Verhältnis deutlich auf 83300 ab. Das System Cp_2ZrCl_2 / TiBA zeigt ein ähnliches Verhältnis von 71400. Die meisten Übertragungsreaktionen finden beim System Cp_2ZrCl_2 / TEA statt. Jede Übertragungsreaktion auf das Aluminium wird begleitet von 45500 Insertionsreaktionen.

Tabelle 5-3: Abschätzung der Übertragungskonstanten für Cp_2ZrCl_2 anhand des hochmolekularen Anteils der Polymerproben.

[Al] [molppm]		Mn [g/mol]	P	1/P·10 ⁴	[Ethylen] [mol/l]	k _{trA} /(k _P ·[Ethylen]) [l/mol]	k _{trA} /k _P
TiBA	39	24300	868	11,5	10,5	1,37·10 ⁻⁶	1,4·10 ⁻⁵
	121	17400	621	16,1	9,8		
	419	15700	561	17,8	10,6		
	[Ethylen] _{mittel} = 10,3						
TEA	36	21100	754	13,3	11,7	1,84·10 ⁻⁶	2,1·10 ⁻⁵
	122	20000	714	14,0	11,7		
	422	13900	496	20,2	11,7		
	[Ethylen] _{mittel} = 11,7						

Sehr ähnliche Ergebnisse wurden von Naga gemessen. Er fand für Propenpolymerisationen bei 40 °C und Drücken unter 1 MPa mit dem System $\text{Pr}^i(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ / AlR_3 / $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ Verhältnisse von Insertion zu Übertragung von 20400, wenn TiBA als Cokatalysator verwendet wurde. Deutlich niedrigere Verhältnisse von 2000 bis 3000 wurden mit TEA als Cokatalysator erhalten [NAG-98].

Chien fand für Ethylenpolymerisationen bei 70 °C und Drücken unter 1 MPa mit dem Katalysatorsystem Cp_2ZrCl_2 / MAO abhängig von der Zirkonium- und Alumi-

niumkonzentration Verhältnisse von Insertion zu Übertragung von 14000 bis 20100 [CHI-90].

Tabelle 5-4: Abschätzung der Übertragungskonstanten für $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ anhand des hochmolekularen Anteils der Polymerproben.

[Al] [molppm]		Mn [g/mol]	P	1/P·10 ⁴	[Ethylen] [mol/l]	k _{trA} /(k _P ·[Ethylen]) [l/mol]	k _{trA} /k _P
TiBA	11	39800	1421	7,0	11,1	1,88·10 ⁻⁷	0,2·10 ⁻⁵
	102	36200	1293	7,7	12,0		
	406	35300	1261	7,9	11,2		
	[Ethylen] _{mittel} = 11,4						
TEA	20	27000	964	10,4	11,7	1,00·10 ⁻⁶	1,2·10 ⁻⁵
	110	25100	896	11,2	11,7		
	410	19600	700	14,3	11,3		
	[Ethylen] _{mittel} = 11,6						

5.6 Einfluß des [Al] / [Zr]-Verhältnisses bei der Aktivierung

Um zu untersuchen, ob die bei der Aktivierung verwendete Aluminiummenge einen meßbaren Einfluß auf die Polymerisation von Ethylen bzw. auf die Polymereigenschaften hat, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Die ternären Katalysatorsysteme Cp_2ZrCl_2 / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wurden mit unterschiedlichen [Al] / [Zr]-Verhältnissen voraktiviert und in der Polymerisation eingesetzt. Die TiBA Konzentration im separaten Lösungsmittelzulauf wurde für jede Versuchsreihe konstant gehalten.

Alle Polymerisationen wurden bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C und einem Reaktionsdruck von 150 MPa durchgeführt. Die Verweilzeit betrug 240 s. Dem Reaktor wurden 90 mol% Ethylen und 10 mol% *n*-Hexan zugeführt.

5.6.1 Einfluß des [Al] / [Zr]-Verhältnisses bei der Aktivierung von Cp_2ZrCl_2 / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Das Metallocen Cp_2ZrCl_2 wurde mit 10, 20, 100 und 200 Äquivalenten TiBA und jeweils 1,3 Äquivalenten $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ aktiviert und anschließend für die Polymerisation eingesetzt. Während der Versuche betrug die TiBA Konzentration im Zulauf konstant 10 molppm. Abbildung 5-17 zeigt die Verläufe von Produktivität (durchgezogene Kurve) und zahlenmittlerer Molmasse (gestrichelte Kurve). Für jeden Meßpunkt ist zusätzlich die Aluminiumkonzentration im Reaktor angegeben. Die Graphik macht deutlich, daß höhere [Al] / [Zr]-Verhältnisse als 200 in der Katalysatorlösung nicht sinnvoll waren, da die Aluminiumkonzentration im Reaktor nicht konstant gehalten werden konnte. Für auswertbare Produktivitäten mußte die Katalysatorkonzentration im Reaktor von 0,02 auf 0,08 molppm angehoben werden, wodurch es zu einer Verdopplung der Aluminiumkonzentration im Reaktor kam.

Generell lassen sich im Zusammenhang mit dem Einfluß des Aluminiumalkyls drei Aspekte diskutieren, die eine Auswirkung auf die Art und die Anzahl der aktiven Zentren haben. Der erste Parameter ist die absolute Aluminiumkonzentration im Reaktor. Die Abhängigkeit der Produktivität und der Polymereigenschaften von dieser Größe wurde in Kapitel 5.4 beschrieben. Desweiteren spielt das [Al] / [Zr]-Verhältnis in der Katalysatorlösung eine große Rolle. Wie die NMR Ergebnisse aus Kapitel 4 zeigen, entstehen bei unterschiedlichen [Al] / [Zr]-Verhältnissen verschiedene aktive Metallocenspezies. Weiterführend konnte Wieczorek in seiner Arbeit zeigen, daß abhängig vom [Al] / [Zr]-Verhältnis in der Katalysatorlösung auch die Präaktivierungszeit einen meßbaren Einfluß ausübt. Unter Präaktivierungszeit versteht Wieczorek die Zeitspanne, die nach der Aktivierung bis zur Verwendung der aktiven Katalysatorlösung für die Polymerisation vergeht. Bei hohen [Al] / [Zr]-Verhältnissen ist kein Einfluß der Präaktivierungszeit festzustellen,

bei niedrigen $[Al] / [Zr]$ -Verhältnissen ist ein deutlicher Einfluß auf die Produktivität zu beobachten [WIE-00].

In der hier beschriebenen Versuchsreihe mit dem Katalysatorsystem $Cp_2ZrCl_2 / TiBA / [PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ überlagern sich demnach mindestens zwei Effekte, die Aluminiumkonzentration im Reaktor und das $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis in der Katalysatorlösung. Für die Polymerisationen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, betrug die Zeitspanne nach der Aktivierung bis zum Einsatz der Katalysatorlösung 1,5 bis 2 Stunden. Die sich hieraus ergebenden Unterschiede können im Rahmen der Meßgenauigkeit vernachlässigt werden. Bei Wieczorek traten alle gemessenen Effekte innerhalb von 10 bis 90 Minuten auf [WIE-00].

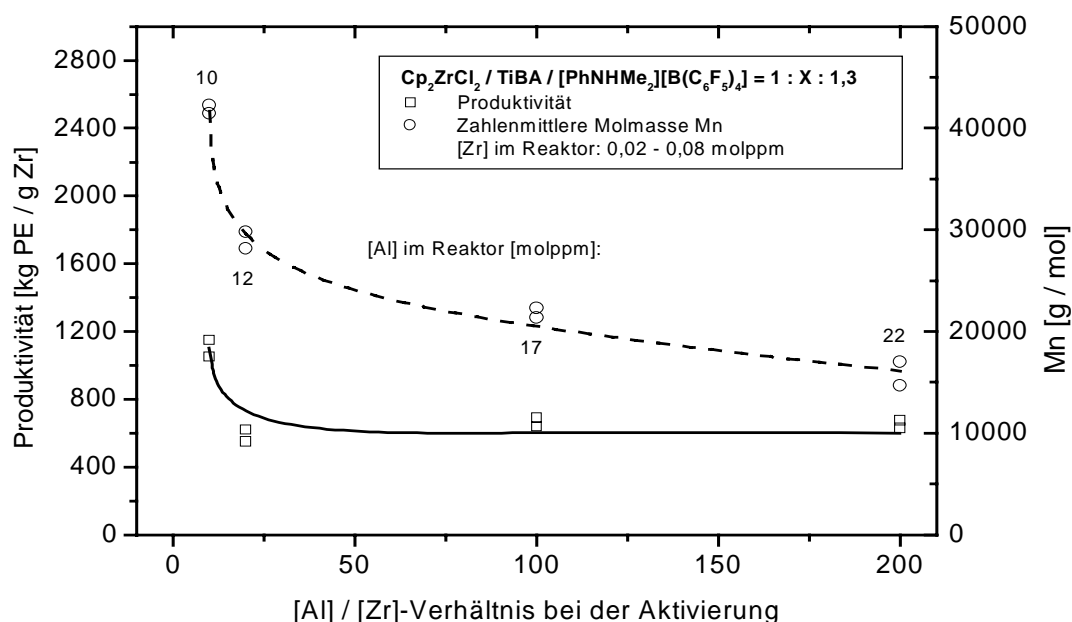


Abbildung 5-17: Produktivität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit vom $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis bei der Aktivierung.

Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$, *n*-Hexan im Zulauf = 10 mol%.

Die Produktivität fällt von 1200 kg PE/g Zr auf eine Produktivität von 700 kg PE/g Zr ab, wenn das $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis in der Katalysatorlösung von 10 auf 200 angehoben wird und wenn die Aluminiumkonzentration im Reaktor von 10 auf 22 molppm ansteigt.

Ob das $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis bei der Aktivierung von Cp_2ZrCl_2 einen entscheidenden Einfluß auf die Polymerisation hat, läßt sich anhand dieser Messung nicht ge-

nauer spezifizieren, da sich auch die Aluminiumkonzentration im Reaktor ändert. Daß es diesen Einfluß gibt, belegen die Arbeiten von Wieczorek. Er polymerisierte mit demselben Katalysatorsystem Ethylen in einem diskontinuierlichen Mittel-druckverfahren bei 7 MPa und 100 °C in einer toluolischen Lösungsspolymerisation. Betrug das $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis in der Katalysatorlösung gleich 10 wurden die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt. Mit einem $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis von 200 fiel die Reaktionsgeschwindigkeit auf 15 % des Ausgangswertes ab. Diese Versuche führte Wieczorek mit einer konstanten Präaktivierungszeit für alle Katalysatorlösungen durch [WIE-00].

In Abbildung 5-18 ist die Polydispersität (durchgezogene Kurve) und die zahlenmittlere Molmasse (gestrichelte Kurve) in Abhängigkeit von dem $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis bei der Aktivierung aufgetragen. Die Molmassen fallen von 42000 g/mol bis auf 15000 g/mol ab. Gleichzeitig steigt die Polydispersität von zwei auf vier an.

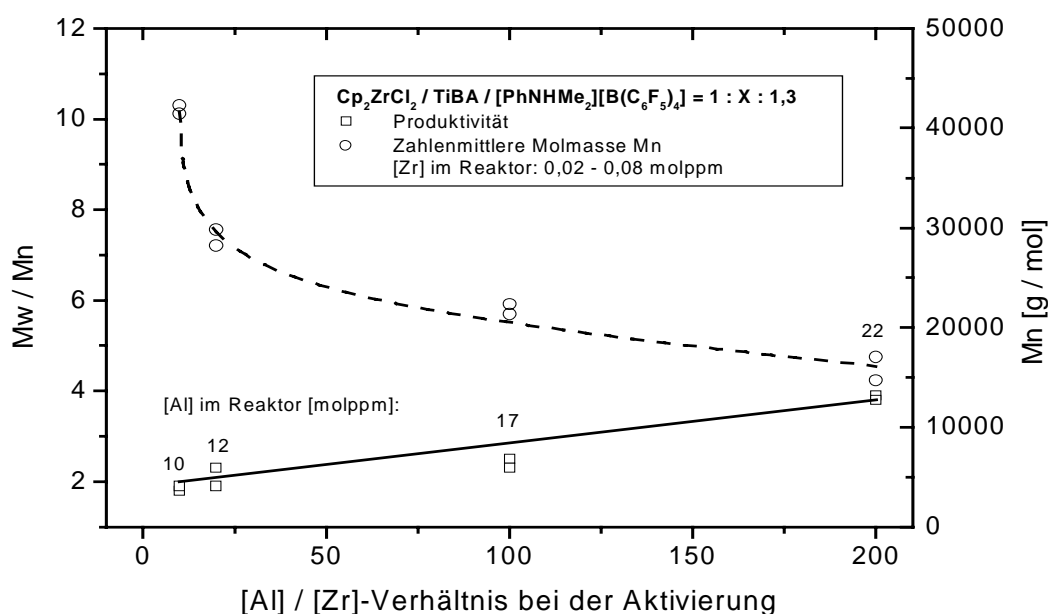


Abbildung 5-18: Polydispersität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit vom $[Al] / [Zr]$ -Verhältnis bei der Aktivierung.

Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$, n-Hexan im Zulauf = 10 mol%.

Der Abfall der Molmassen ist nicht auf die Bildung von Wachsen zurückzuführen, da die Aluminiumkonzentration im Reaktor noch relativ gering ist [SCH-99]. Dies wird durch die GPC Kurven bestätigt, die nur monomodale Molmassenverteilungen

gen zeigen. Eine Polydispersität von vier weist auf mindestens zwei unterschiedliche aktive Zentren des Katalysators im Reaktor hin.

5.6.2 Einfluß des [Al] / [Zr]-Verhältnisses bei der Aktivierung von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Das Metallocen $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ wurde mit 10, 100, 200, 400 und 1000 Äquivalenten TiBA und jeweils 1,3 Äquivalenten $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ aktiviert. Die Aluminiumkonzentration im *n*-Hexanzulauf betrug für alle Versuche 20 molppm. Da dieses Katalysatorsystem eine höhere Produktivität aufweist, als das Katalysatorsystem basierend auf Cp_2ZrCl_2 , konnte die Aluminiumkonzentration im Reaktor nahezu konstant gehalten werden.

Abbildung 5-19 gibt die Abhängigkeit der Produktivität (durchgezogene Kurve) und der zahlenmittleren Molmasse (gestrichelte Kurve) vom [Al] / [Zr]-Verhältnis bei der Aktivierung wieder.

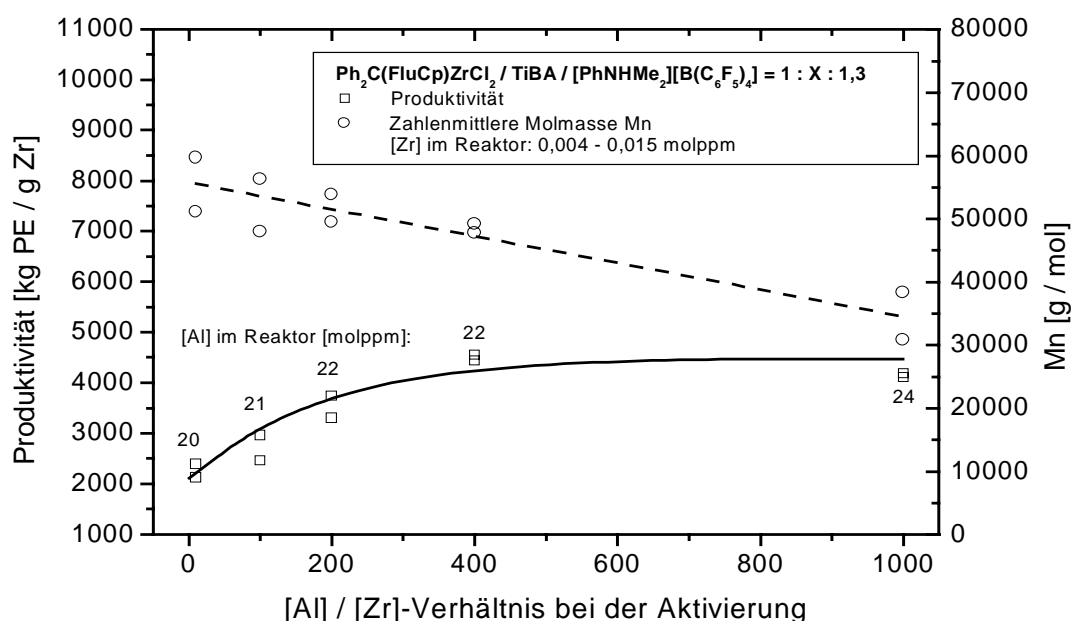


Abbildung 5-19: Produktivität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit vom [Al] / [Zr]-Verhältnis bei der Aktivierung.
Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$, *n*-Hexan im Zulauf = 10 mol%.

Die Produktivität steigt von 2300 kg PE/g Zr auf 4300 kg PE/g Zr an, wenn das [Al] / [Zr]-Verhältnis in der Katalysatorlösung von 10 auf 400 erhöht wird. Ein höherer Aluminiumüberschuß wirkt sich nicht weiter auf die Produktivität aus.

Die zahlenmittleren Molmassen fallen von etwa 55000 g/mol auf 35000 g/mol ab. Die Polydispersität bleibt konstant bei zwei (Abbildung 5-20). Dies bedeutet, daß bei diesem Katalysatorsystem während der Polymerisation nur eine aktive Metallozenspezies vorliegt [JAN-96]. Wachse konnten nicht nachgewiesen werden. Der Abfall des Molekulargewichts läßt sich nur durch Wechselwirkungen der aktiven Zentren mit dem Aluminiumüberschuß in der Katalysatorlösung erklären.

Einen Hinweis auf das Vorliegen nur einer aktiven Metallocenspezies bei höheren [Al] / [Zr]-Verhältnissen geben die NMR Untersuchungen aus Kapitel 4. In konzentrierten Lösungen reagiert das Katalysatorsystem $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ab einem [Al] / [Zr]-Verhältnis von 100 vollständig zum aktiven Komplex $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr}-\mu\text{-H}-\mu\text{-(C}_4\text{H}_7\text{)-AlBu}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\cdot\text{AlBu}_3$. Bei kleineren [Al] / [Zr]-Verhältnissen ist neben dem aktiven Komplex eine weitere C_s symmetrische Spezies in den NMR Spektren zu sehen.

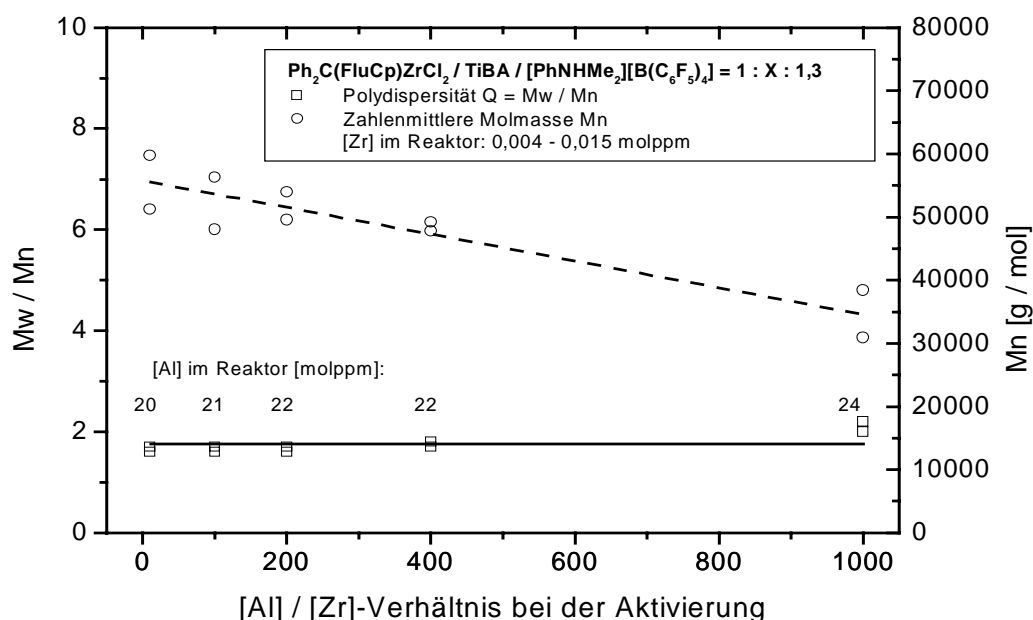


Abbildung 5-20: Polydispersität und zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit vom [Al] / [Zr]-Verhältnis bei der Aktivierung.
 Temperatur = 180 ± 3 °C, Druck = $150 \text{ MPa} \pm 1$, Verweilzeit = $240 \text{ s} \pm 5$, *n*-Hexan im Zulauf = 10 mol%.

Diese Ergebnisse werden sehr gut durch die Arbeiten von Wieczorek bestätigt [WIE-00]. Er findet bei 7 MPa und 100 °C in einer diskontinuierlichen toluolischen Lösungsspolymerisation für dieses Katalysatorsystem einen Anstieg der Produktivität bis zu einem [Al] / [Zr]-Verhältnis von 200 in der Katalysatorlösung. Für höhere Verhältnisse bleibt die Produktivität konstant. Die Polydispersitäten liegen bei Wieczorek alle im Bereich von zwei. Allerdings findet er keinen Einfluß des [Al] / [Zr]-Verhältnisses auf die Molmassen [WIE-00].

6 Zusammenfassung und Ausblick

In den letzten Jahren wurden Metallocenkatalysatoren zunehmend auf ihre Verwendbarkeit für die Polymerisation von Olefinen unter hohen Drücken und hohen Temperaturen getestet. Die Anwendung dieser Katalysatoren in bestehenden Hochdruckanlagen wird als *Drop-In Technologie* bezeichnet und ermöglicht die Kombination der Vorteile der Metallocenkatalysatoren mit den Vorteilen des Hochdruckprozesses.

Ternäre Katalysatorsysteme haben sich in industriellen Anwendungen etabliert. Sie basieren auf einem Metallocendichlorid, einem Aluminiumalkyl (AlR_3) als Co-katalysator und einem Aktivator. Das katalytisch nicht aktive Metallocendichlorid wird mit dem Aluminiumalkyl im Überschuß (typisch 10 bis 1000 Äquivalente) umgesetzt und reagiert in einem zweiten Reaktionsschritt mit 1 bis 2 Äquivalenten des Aktivators zum polymerisationsaktiven Kation. Das im Überschuß eingesetzte Aluminiumalkyl dient dabei u. a. als sogenannter *Scavenger*. Katalysatorgifte werden dadurch aus dem System entfernt und auf diese Weise das aktive Katalysatorzentrum geschützt. Aus diesem Grund sind ternäre Katalysatorsysteme auf Metallocenbasis leicht handhabbar und wenig empfindlich gegenüber Verunreinigungen. Die benötigten Metallocendichloride lassen sich gut lagern. Sie können unter definierten Bedingungen aktiviert und ohne Aktivitätsverlust in kontinuierlichen Hochdruckpolymerisationen eingesetzt werden.

Problemstellung. Bisher waren nur Teile des Mechanismus der Aktivierung ternärer Katalysatorsysteme bekannt. Insbesondere über die Rolle des im Überschuß eingesetzten Aluminiumalkyls in dieser zweistufigen Reaktion, wie auch über seine Funktion im Reaktor während der Polymerisation, konnten bislang keine konkreten Aussagen gemacht werden. Um diese Fragen zu beantworten, wurde im ersten Teil dieser Arbeit der Einfluß des Aluminiumalkyls auf den Mechanismus der Aktivierung NMR spektroskopisch untersucht. Im zweiten Teil der Arbeit wurden Hochdruckpolymerisationen mit ternären Katalysatorsystemen durchgeführt und die Funktion der Aluminiumalkylkonzentration im Reaktor sowie der Einfluß des $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnisses in der Katalysatorlösung erforscht.

a) Einfluß des Aluminiumalkyls auf die Aktivierung. NMR spektroskopische Untersuchungen anhand zweier ausgesuchter Katalysatorsysteme.

Als Modellsysteme dienten das unverbrückte Zirconocen Cp_2ZrCl_2 und das verbrückte *ansa*-Metallocen $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ mit Triisobutylaluminium (TiBA) als Cokatalysator und *N,N*-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ als Kationisierungsreagenz.

Reaktion der Metallocendichloride mit TiBA. Für die vollständige Umsetzung der eingesetzten Metallocendichloride wurden mindestens zwei Äquivalente TiBA benötigt. Mit 10 Äquivalenten TiBA oder noch höheren Überschüssen an Aluminiumalkyl wurde in beiden Fällen die Bildung nur einer einzigen Metallocenspezies beobachtet. Die Art der entstehenden Produkte hing von dem Ligandensystem des Metallocens ab. Das verbrückte *ansa*-Metallocen $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ reagierte zum Monoalkylkomplex $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$. Auch mit 50 Äquivalenten TiBA wurde keine Weiterreaktion zum dialkylierten Komplex beobachtet. Cp_2ZrCl_2 reagierte mit mehr als einem Molekül TiBA, so daß bei Verwendung von 10 oder mehr Äquivalenten TiBA das Produkt $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\cdot\text{AlBu}_3^i]_2$ erhalten wurde.

Aktivierung der Metallocendichlorid / TiBA Mischungen. Unabhängig vom eingesetzten Aluminiumalkylüberschuß wurden die Metallocene quantitativ in kationische Spezies überführt, wenn die Metallocendichlorid / TiBA Mischungen mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ umgesetzt wurden. Der Typ der gebildeten kationischen Spezies hing jedoch stark vom $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis ab. Im Falle des $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ wurden bis zu einem $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis von 50 zwei Spezies nachgewiesen. Die Aktivierung dieses Metallocens mit 100 Äquivalenten TiBA führte zum aktiven Komplex $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr}-\mu\text{-H}-\mu\text{-(C}_4\text{H}_7\text{)-AlBu}_2^i][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\cdot\text{AlBu}_3^i$. Cp_2ZrCl_2 reagierte mit 10 und 20 Äquivalenten TiBA zu mindestens drei Spezies. Ab 50 Äquivalenten bildeten sich unabhängig vom eingesetzten $[\text{Al}] / [\text{Zr}]$ -Verhältnis nur noch zwei kationische Metallocenspezies im gleichen Verhältnis. Bei keinem der aktivierten Metallocenkomplexe wurde der Abbau oder die Komplexbildung des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ beobachtet.

Reaktion des Aktivators mit TiBA. Die direkte Umsetzung von $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit TiBA verlief unter starker Isobutanentwicklung, so daß eine „ $[\text{AlBu}_2^i]_2^{+}$ “ Zwischenstufe angenommen werden konnte. Das Boratanion wurde bei

einem $[Al] / [B]$ -Verhältnis von 4 vollständig bis zum $B\text{Bu}^i_3$ abgebaut. Als weitere Produkte konnten $Al\text{Bu}^i(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $Al(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nachgewiesen werden. Der Abbau des Borats spielte bei der Umsetzung der Metallocendichloride zu den aktiven Komplexen keine Rolle.

Resümee. Es gelang erstmals, aktive Metallocenkationen in ternären Katalysatorsystemen durch NMR Messungen zu untersuchen und die Struktur eines aktiven Metallocenkations aufzuklären. Weiterhin konnte durch Kombination der Ergebnisse mit Literaturdaten ein Reaktionsmechanismus für die Aktivierung des $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ postuliert werden, der die Bildung der aktiven Metallocenspezies, auch in Anwesenheit eines hohen Überschusses eines Aluminiumalkyls, plausibel erklärt. Der charakteristische erste Schritt in diesem Mechanismus ist die Reaktion von TiBA mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, die zu Aluminiumkationen führt.

b) Hochdruckpolymerisation von Ethylen. Einfluß des Aluminiumalkyls im Reaktor auf Produktivität und Molmassen.

Als Modellkatalysatorsysteme dienten $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 / \text{TiBA} / [\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2 / \text{TiBA} / [\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Einfluß der TiBA Konzentration im Reaktor auf die Produktivität. Unterhalb einer Konzentration von 10 molppm TiBA im Reaktor waren nicht genügend Aluminiumalkyle vorhanden, um alle Katalysatorgifte abzufangen. Deshalb zeigten Katalysatoren auf Basis von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ unter diesen Bedingungen eine stark verringerte Produktivität, während Katalysatoren auf Basis von Cp_2ZrCl_2 nicht mehr aktiv waren. Maximale Produktivitäten wurden für beide Katalysatorsysteme mit einer Konzentration von 10 molppm TiBA erreicht, wobei $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ etwa doppelt so produktiv war wie Cp_2ZrCl_2 . Mit zunehmender Aluminiumkonzentration wurden vermutlich in einer Gleichgewichtsreaktion der aktiven Zentren mit den Aluminiumalkylen immer mehr heterodinukleare Komplexe (schlafende Zentren) gebildet. Die Produktivität des Systems $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2 / \text{TiBA} / [\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ nahm deshalb stetig ab. Die Produktivität von $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 / \text{TiBA} / [\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ fiel ab 10 molppm TiBA auf einen Wert, der mit höheren Aluminiumkonzentrationen konstant blieb.

Einfluß der TEA Konzentration im Reaktor auf die Produktivität. Die Produktivitäten beider Katalysatorsysteme fielen schon mit sehr geringen Mengen TEA im Reaktor ab und blieben unabhängig von einer weiteren Konzentrationserhöhung des TEA konstant. $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ war doppelt so produktiv wie Cp_2ZrCl_2 . Insgesamt war die Produktivität deutlich geringer als mit TiBA im Reaktor.

Einfluß der TiBA Konzentration im Reaktor auf die Molmassen. Bei beiden Katalysatorsystemen wurden die höchsten Molmassen mit TiBA Konzentrationen von etwa 10 molppm im Reaktor erhalten. Mit zunehmender Konzentration fielen die Molmassen ab. Abbruchsreaktionen durch Übertragung der Polymerkette vom aktiven Metallzentrum auf das Aluminium nahmen zu und es wurden verstärkt Wachse durch Ethylenoligomerisierung am Aluminium aufgebaut. Die GPC Kurven zeigten zunehmend bimodale Verteilungen mit ansteigenden Polydispersitäten.

Einfluß der TEA Konzentration im Reaktor auf die Molmassen. Die Molmassen der Polymere waren etwas niedriger im Vergleich zu den Molmassen die mit TiBA im Reaktor erhalten wurden. Wie beim TiBA fielen die Molmassen mit zunehmender TEA Konzentration ab und die Polydispersität stieg an.

Auswertung der Molmassen. Zur quantitativen Bestimmung des Wachsanteils und zur Bestimmung der Übertragungskonstanten wurden die Molmassenverteilungen der Polymere mit Hilfe der Schulz-Zimm Verteilung regressiv angepaßt. Für jede Polymerprobe wurde der hoch- und niedermolekulare Anteil, sowie die zahlenmittlere Molmasse und die Polydispersität des hoch- und des niedermolekularen Anteils berechnet. Die Wachsanteile blieben in allen Polymerproben auch mit hohen Aluminiumkonzentrationen im Reaktor unter 0,5 %. Mit TEA war der niedermolekulare Anteil etwa doppelt so groß wie mit TiBA. Dadurch wurde bestätigt, daß TEA stärker zu Aufbaureaktionen neigt als TiBA.

Anhand der Auswertung des hochmolekularen Anteils der Molmassenverteilungen, konnte das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des Kettenabbruchs durch Übertragung auf das Aluminium zu der des Kettenwachstums bestimmt werden. Das System $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ inserierte in Anwesenheit von TiBA 500000 Ethyleneinheiten pro Übertragungsreaktion, mit TEA waren es 83300. Das System Cp_2ZrCl_2 / TiBA / $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ inser-

tierte mit TiBA im Reaktor 71400 Ethylenmoleküle pro Übertragungsreaktion und mit TEA 45500.

Resümee. Erstmals wurde eine qualitative und quantitative Bewertung der Aufbaureaktionen am Aluminium und der Übertragungsreaktionen auf das Aluminium für Hochdruckpolymerisationen von Ethylen mit ternären Katalysatorsystemen durchgeführt.

c) Einfluß des [Al] / [Zr]-Verhältnisses in der Katalysatorlösung auf die Polymerisation

Cp₂ZrCl₂ / TiBA / [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄]. Der Einfluß des [Al] / [Zr]-Verhältnisses in der Katalysatorlösung überlagerte sich mit dem Einfluß der Aluminiumkonzentration im Reaktor, die aus meßtechnischen Gründen nicht konstant gehalten werden konnte. Die Produktivität und die Molmassen fielen mit steigendem [Al] / [Zr]-Verhältnis in der Katalysatorlösung und steigender Aluminiumkonzentration im Reaktor ab. Gleichzeitig stieg die Polydispersität von zwei auf vier an, was ein Hinweis auf die Entstehung von mindestens zwei aktiven Zentren war. Wachse wurden in den Polymeren nicht nachgewiesen.

Ph₂C(CpFlu)ZrCl₂ / TiBA / [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄]. Die Produktivität verdoppelte sich, wenn das [Al] / [Zr]-Verhältnis in der Katalysatorlösung von 10 auf über 400 angehoben wurde. Gleichzeitig fielen die Molmassen mit steigendem [Al] / [Zr]-Verhältnis ab. Wachse wurden nicht nachgewiesen. Die Polydispersität blieb konstant bei zwei. Es war demnach nur eine Metallocenspezies im Reaktor aktiv.

An dieser Stelle ließ sich eine mögliche Verknüpfung der Polymerisations- mit den NMR Ergebnissen herstellen. In konzentrierten Katalysatorlösungen reagierte das System Ph₂C(CpFlu)ZrCl₂ / TiBA / [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] erst ab einem [Al] / [Zr]-Verhältnis von 100 vollständig in Richtung nur eines aktiven Komplexes. Hierbei könnte es sich um die Metallocenspezies handeln, die im Reaktor aktiv war und erklärt, warum sich die Produktivität mit zunehmendem [Al] / [Zr]-Verhältnissen verdoppelte.

d) Ausblick

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß die Konzentration der Aluminiumalkyle einen großen Einfluß auf metallocenhaltige ternäre Katalysatorsysteme besitzt. Abhängig vom Ligandensystem des Metallocens entstehen individuelle Produkte beim Alkylierungs- und Aktivierungsschritt, abhängig vom Aluminiumanteil. Die Ergebnisse machen deutlich, daß die spektroskopische Untersuchung eines Metallocenkatalysatorsystems dazu beitragen kann, die ablaufenden Reaktionen besser zu verstehen. Insbesondere die Möglichkeit, aktive Metallocenkationen in Lösung NMR spektroskopisch zu analysieren, bietet ein großes Potential. Die Resultate dieser Untersuchungen können als Basis dienen, ternäre Katalysatorsysteme für ihren Einsatz in Polymerisationsreaktionen zu optimieren. Der Übergang von den NMR- zu den Polymerisationsversuchen muß jedoch aufgrund der großen Konzentrationsunterschiede differenziert betrachtet werden. Die Hochdruckversuche zeigen aber, daß die Art und die Konzentration der Aluminiumalkyle im Reaktor oder in der Katalysatorlösung einen großen Einfluß auf den Polymerisationsverlauf und auf die Eigenschaften der Polymere ausüben. Zukünftige Forschungsschwerpunkte sollten demnach in der weiteren Aufklärung von Reaktionsmechanismen der ternären Aktivierung von Metallocendichloriden und in der sinnvollen Übertragung der Erkenntnisse aus den NMR Untersuchungen auf Polymerisationen mit diesen Katalysatorsystemen liegen.

7 Anhang – NMR Daten

- **$\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$:**

^1H NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 7,93 (d, 2H, 8,3 Hz, Flu), 7,61 (d, 2H, 7,9 Hz, Ph, *o*-H), 7,56 (d, 2H, 7,9 Hz, Ph, *o*-H), 7,36 (t, 2H, 7,5 Hz, Flu), 7,12 (t, 2H, 7,5 Hz, Ph, *m*-H), 7,05 (t, 2H, 7,5 Hz, Ph, *m*-H), 6,98 (t, 2H, 7,54 Hz, Ph, *p*-H), 6,80 (t, 2H, 7,72 Hz, Flu), 6,45 (d, 2H, 8,7 Hz, Flu), 6,18 ("t", 2H, 2,64 Hz, Cp), 5,55 ("t", 2H, 2,64 Hz, Cp).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 145,4 (C_q , Ph), 129,6 (CH, *o*-Ph), 129,1 (CH, *m*-Ph), 128,3 (CH, Flu), 127,1 (CH, *p*-Ph), 126,8, 126,6, 125,1, 124,0 (CH, Flu), 118,6 (CH, Cp), 103,8 (CH, Cp), 79,0 (C_q , Flu), 58,4 (C_q , Methylen Brücke).

- **$\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrClBu}^i$ (dargestellt aus $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ und Bu^iMgCl):**

^1H NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 8,04 (d, 1H, Flu), 7,84 (d, 1H, Flu), 7,72 (t, 2H, Ph), 6,86 (t, 1H, Flu), 6,68 (t, 1H, Flu), 6,49 (d, 1H, Flu), 6,45 (q, 1H, Cp), 6,26 (d, 1H, Flu), 6,08 (q, 1H, Cp), 5,73 (q, 1H, Cp), 5,33 (q, 1H, Cp), 1,82 (n, 1H, CH, Isobutyl), 0,95 (d, 3H, CH_3 , Isobutyl), 0,86 (d, 3H, CH_3 , Isobutyl), -0,80 ("A" Teil eines ABX Systems, 1H, $^2J_{AB}=13,0$ Hz, CH_2 , Isobutyl), -1,11 ("B" Teil eines ABX Systems, $^2J_{AB}=13,0$ Hz, 1H, CH_2 , Isobutyl).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 145,8, 145,7 (C_q , Ph), 129,8, 129,7, 128,9, 126,9, 126,8, 126,7, 126,2, 124,9, 124,6, 124,0, 123,9 (CH, Flu/Ph), 123,7, 123,6 (C_q , Flu), 122,7, 122,6 (CH), 121,3, 120,9 (C_q , Flu), 119,5 (CH), 114,8, 114,5 (CH, Cp), 108,8 (C_q , Cp), 103,3, 103,8 (CH, Cp), 77,5 (C_q , Flu), 73,3 (CH_2 , Isobutyl), 58,3 (C_q , Methylen Brücke), 32,8 (CH, Isobutyl), 28,9, 26,9 (CH_3 , Isobutyl).

- **Reaktion von $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ mit TiBA ($[\text{Al}] / [\text{Zr}] = 10$):**

^1H NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 7,98 (d, 1H, Flu), 7,75 (d, 1H, Flu), 7,64 (t, 2H, Ph), 7,42 (m, 2H, Ph), 7,36 (t, 1H, Flu), 7,11 (t, 2H, Ph), 6,98 (m, 4H, Ph), 6,86 (t, 1H, Flu), 6,61 (t, 1H, Flu), 6,53 (q, 1H, Cp), 6,33 - 6,30 (d/q, 2H, Flu/Cp), 6,19 (d, 1H, Flu), 5,70 (q, 1H, Cp), 5,30 (q, 1H, Cp), 1,80 (n, 1H, CH, Isobutyl), -0,81 ("A" Teil eines ABX Systems, 1H, $^2J_{AB}=13,0$ Hz, CH_2 , Isobutyl), -1,05 ("B" Teil eines ABX Systems, $^2J_{AB}=13,0$ Hz, 1H, CH_2 , Isobutyl).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 145,2, 145,1 (C_q , Ph), 129,52, 129,47, 129,08, 129,03, 127,2, 127,1, 126,73, 126,66, 126,58, 125,5, 125,1, 125,0, 124,3, 124,0 (CH , Flu/Ph), 123,25, 123,18 (C_q , Flu), 122,7 (CH), 121,4, 121,0 (C_q , Flu), 115,5, 114,7 (CH , Cp), 108,2 (C_q , Cp), 104,5 (CH , Cp), 104,2 (CH , Cp), 85,4 (CH_2 , Isobutyl), 75,9 (C_q , Flu), 58,3 (C_q , Methylen Brücke), 33,6 (CH , Isobutyl), Me Signale sind verdeckt von AlBu_3^i Signalen.

• **$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{Zr}-\mu\text{-H}-\mu\text{-(C}_4\text{H}_7\text{)-AlBu}_2^i][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^*\text{AlBu}_3^i$:**

^1H NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 7,75 (d, 1H), 7,63 (d, 2H), 7,50 (d, 1H), 6,70 (m, 2H), 6,51 (d, 1H), 6,23 (d, 1H), 5,62 (s, 1H, Cp), 5,40 (s, 1H, Cp), 5,24 (s, 1H, Cp), 4,81 (s, 1H, Cp), 2,87 (s, 1H, Zr- CH_2), 2,28 (d, 1H, $\text{CH}_2\text{-Al}$), 2,00 (n, 2H, CH, Isobutyl Gruppen von AlBu_2^i), 1,77 (t, 3H, CH, AlBu_3^i), 1,22 (s, 3H, Allyl CH_3), 1,06 (d, 12H, CH_3 , Isobutyl Gruppen von AlBu_2^i), 0,97 (sb, 18H, CH_3 , AlBu_3^i), 0,32 (sb, 4H, CH_2 , Isobutyl Gruppen von AlBu_2^i), 0,03 (sb, 6H, CH_2 , AlBu_3^i), -1,66 (s, 1H, Zr- CH_2), -2,78 (s, 1H, Zr-H-Al).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 163,4 (C_q , Allyl C), 149,1 (d, C_q , o-CF, $J_{\text{CF}}=241,4$ Hz), 143,5 (C_q , Ph), 142,9 (C_q , Ph), 138,9 (d, C_q , p-CF, $J_{\text{CF}}=246,9$ Hz), 137,0 (d, C_q , m-CF, $J_{\text{CF}}=244,1$ Hz), 129,6, 129,43, 129,36, 129,2, 128,9, 127,3, 127,2, 126,4, 126,1, 125,8, 123,2, 121,5 (CH , Flu / Ph), 120,0, 119,4, 118,4, 117,7, (C_q , Flu), 115,3 (CH , $J_{\text{CH}}=180,2$ Hz, Cp), 109,1 (CH , $J_{\text{CH}}=180,2$ Hz, Cp), 107,8 (C_q , Cp), 102,1 (CH , $J_{\text{CH}}=180,2$ Hz, Cp), 98,0 (CH , $J_{\text{CH}}=180,2$ Hz, Cp), 90,5 (CH_2 , $J_{\text{CH}}=157,5$ Hz, Zr- CH_2), 74,4 (C_q , Flu), 58,3 (C_q , Methylen Brücke), 47,7 (CH_2 , $J_{\text{CH}}=129,4$ Hz, CH_2Al), 26,6 (CH_3 , Allyl), 26,4 (CH_3 , Isobutyl Gruppen von AlBu_2^i), 26,2 (CH , Methin, Isobutyl Gruppen von AlBu_2^i).

^{19}F NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ -131,8 (sb, 8F, o-F), -162,4 (t, 4F, $J=20,4$ Hz, p-F), -166,2 (sb, 8F, m-F).

• **Cp_2ZrCl_2 :**

^1H NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 5,93 (s, 10H).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 115,7 (CH , Cp).

- **Reaktion von Cp_2ZrCl_2 mit TiBA ($[\text{Al}] / [\text{Zr}] = 10$):**

^1H NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 5,66 (s, 10H), -0,88 (t, 2H, Zr-H-Al), -1,95 (sb, 2H, Zr-H-Zr).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 104,4 (CH, Cp).

- **$[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$:**

^1H NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 7,12 – 7,01 (m, 3H, Ph), 6,29 – 6,26 (m, 2H, Ph), 4,44 (sb, 1H, N-H), 1,81 (s, 6H, N-CH₃).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 148,9 (db, o-CF, $J_{\text{CF}}=241,1$ Hz), 139,4 (C_q, Ph), 138,8 (db, p-CF, $J_{\text{CF}}=245,7$ Hz), 136,9 (db, m-CF, $J_{\text{CF}}=245,7$ Hz), 131,7 (CH, Ph), 131,0 (CH, Ph), 126,4 – 123,0 (mb, CB), 118,5 (CH, p-Ph), 47,0 (CH₃, N-Me).

^{19}F NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ -132,4 (d, 8F, $J=10,2$ Hz, o-F), -162,5 (t, 4F, $J=20,4$ Hz, p-F), -166,7 (t, 8F, $J=17,8$ Hz, m-F).

- ***N,N*-Dimethylanilin:**

^1H NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 7,28 (m (t), 2H, Ph, m-H), 6,84 (m (t), 1H, Ph, p-H), 6,67 (m (d), 2H, Ph, o-H), 2,55 (s, 6H, N-CH₃).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 151,0 (C_q, Ph), 129,3 (m-CH, Ph), 117,0 (p-CH, Ph), 113,0 (o-CH, Ph), 40,2 (N-CH₃).

- **TiBA, nicht entgast:**

^1H NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 4,79 (sep, 2H, 1,1 Hz, CH₂, Isobuten), 2,00 (sep, 3H, CH, TiBA), 1,64 (t, 6H, 1,1 Hz, CH₃, Isobuten), 1,07 (d, 18H, CH₃, TiBA), 0,32 (db, 6H, CH₂, TiBA).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 20 °C): δ 142,0 (C_q, Isobuten), 111,0 (CH₂, Isobuten), 28,3 (CH₃, TiBA), 26,3 (CH, TiBA), 25,3 (b, CH₂, TiBA), 24,0 (CH₃, Isobuten).

- **Isobuten / Isobutan (Mischung aus Gasanalyse):**

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C): δ 4,79 (sep, 2H, 1,1 Hz, CH_2 , Isobuten), 1,67 (dez, 1H, CH, Isobutan), 1,64 (t, 6H, 1,1 Hz, CH_3 , Isobuten), 0,90 (d, 9H, CH_3 , Isobutan).

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C): δ 142,0 (C_q , Isobuten), 111,0 (CH_2 , Isobuten), 24,8 (CH_3 , Isobutan), 24,1 (CH_3 , Isobuten), 23,6 (CH, Isobutan).

- ***N,N*-Dimethylanilin + TiBA (1 : 1):**

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C): δ 7,2-6,9 (m, 5H, Ph), 4,8 (sep, 2H, 1,1 Hz, CH_2 , Isobuten), 2,44 (s, 6H, Me), 2,21 (sep, 2,2 Hz), 2,01 (sep, 3H, Methin, TiBA), 1,71 (t, 6H, 1,1 Hz, Me, Isobuten), 1,15 (d, 18H, Me, TiBA), 0,25 (db, 6H, CH_2 , TiBA).

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 20 °C): δ 149,0 (C_q , Ph), 142,8 (C_q , Isobuten), 137,5, 129,2, 129,0, 128,9, 125,9, 125,5, 125,2, 124,8, 120,8, 111,0 (CH_2 , Isobuten), 46,2 (N- CH_3), 28,7 (CH_3 , TiBA), 26,8 (CH, TiBA), 24,5 (b, CH_2 , TiBA), 20,5 (sep, 18,3 Hz). Vgl. Abbildung 7-1.

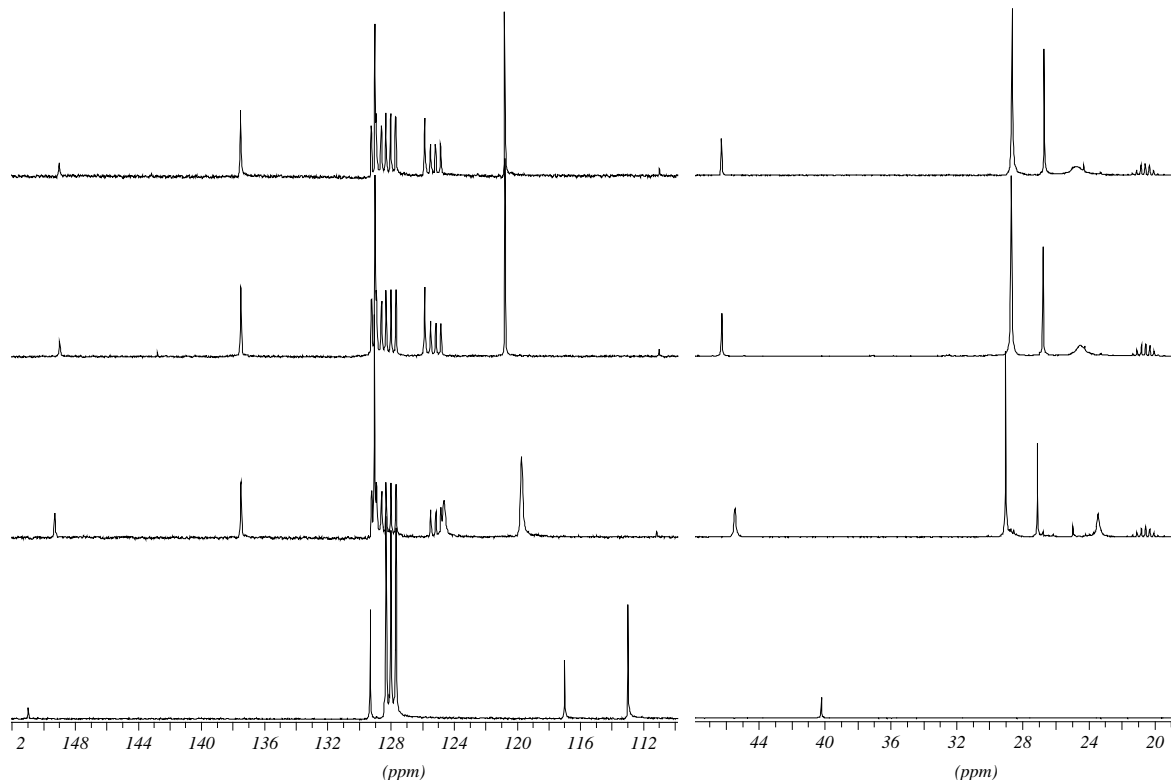


Abbildung 7-1: $^{13}\text{C NMR}$ Spektren der Umsetzung von *N,N*-Dimethylanilin mit 0, 0,5, 1 und 2 Äquivalenten TiBA (von unten nach oben). Resonanzbereich zwischen 48 und 110 ppm nicht abgebildet.

• **[PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] + TiBA (1 : 4):**

¹H NMR (C₆D₆, 20 °C): δ 6,89-6,72 (m, Ph¹ und ²), 2,60 (s, 6H, N-Me¹), 2,40 (s, 6H, N-Me²), 2,10 (n, 3H, CH, BBUⁱ₃), 1,97 (n, 3H, CH, TiBA), 1,81 (n, 1H, CH, Al-Buⁱ(C₆F₅)₂), 1,70 (dez, 1H, CH, Isobutan), 1,24 (d, 6H, CH₂, BBUⁱ₃), 1,01 (d, 18H, CH₃, TiBA), 1,00 (d, 6H, CH₃, AlBuⁱ(C₆F₅)₂), 0,95 (d, 18H, CH₃, BBUⁱ₃), 0,91 (d, 18H, CH₃, Isobutan), 0,61 (d, 2H, CH₂, AlBuⁱ(C₆F₅)₂), 0,46 (d, 2H, CH₂, TiBA).

¹³C NMR (C₆D₆, 20 °C): δ 149,7 (bd, *o*-CF, J_{CF}=228 Hz), 147,7 (C_q, Ph²), 147,5 (C_q, Ph¹), 142,2 (db, *p*-CF, J_{CF}=253 Hz), 141,4 (db, *p*-CF, J_{CF}=251 Hz), 137,8 (C_q), 137,1 (db, *m*-CF, J_{CF}=255 Hz), 129,3 (*m*-CH, Ph¹), 129,1 (*m*-CH, Ph²), 128,9, 128,8 (C_q) 128,3 (CH), 127,1 (*p*-CH, Ph¹), 126,4 (*p*-CH, Ph²), 120,6 (*o*-CH, Ph²), 120,4 (*o*-CH, Ph¹), 47,0 (CH₃, N-Me¹), 46,5 (CH₃, N-Me²), 40,1 (sb, CH₂, B(Buⁱ)₃), 28,0 (CH₃, TiBA), 27,8 (CH₃, AlBuⁱ(C₆F₅)₂), 26,3 (CH, TiBA), 26,0 (CH₃, B(Buⁱ)₃), 25,8 (CH, B(Buⁱ)₃), 24,7 (CH₃, Isobutan), 23,6 (CH, Isobutan), 22,2 (CH₂, Al-Buⁱ(C₆F₅)₂). Vgl. Abbildung 7-2.

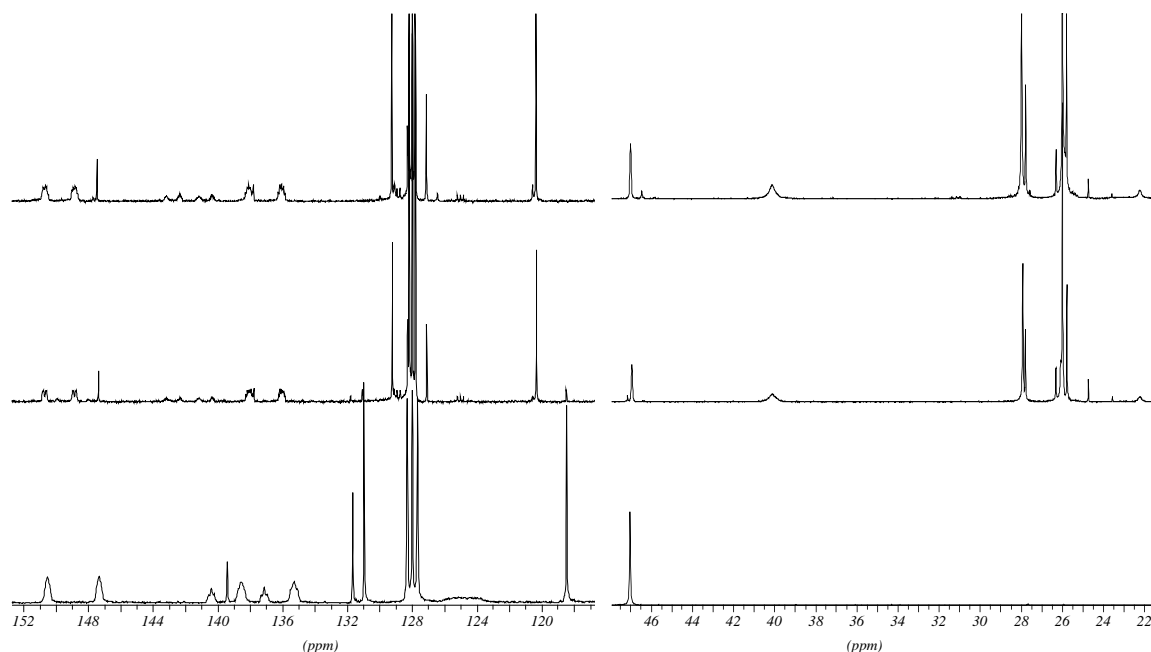


Abbildung 7-2: ¹³C NMR Spektren der Umsetzung von [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] mit 0, 2 und 4 Äquivalenten TiBA (von unten nach oben). Resonanzbereich zwischen 48 und 116 ppm nicht abgebildet.

¹⁹F NMR (C₆D₆, 20 °C): δ -119,5 (m, 4F, *o*-F, AlBuⁱ(C₆F₅)₂), -122,1 (m, 6F, *o*-F, Al(C₆F₅)₃), -152,4 (t, 3F, *p*-F, J=18,8 Hz, Al(C₆F₅)₃), -154,8 (t, 2F, *p*-F, J=20 Hz, AlBuⁱ(C₆F₅)₂), -161,1 (m, 6F, *m*-F, Al(C₆F₅)₃), -162,6 (m, 4F, *m*-F, AlBuⁱ(C₆F₅)₂).

8 Literaturverzeichnis

- [ALT-98] Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G., *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 153-181.
- [ALT-99] Alt, H. G.; Föttinger, K.; Milius, W., *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 21-30.
- [ATW-84] Atwood, J. L., in: *Inclusion Compounds*, Vol. 1, Academic Press, London **1984**, 375-405.
- [ATW-93] Atwood, J. L., in: *Coordination Chemistry of Aluminium*, VCH Publishers, Inc., New York **1993**, 197-232.
- [AUL-94] Aulbach, M.; Küber, F., *Chemie in unserer Zeit* **1994**, 28, 197-208.
- [BAR-96] Koide, Y.; Bott, S. G.; Barron, A. R., *Organometallics* **1996**, 15, 2213-2226.
- [BER-90a] Burger, B. J.; Thompson, M. E.; Cotter, W. D.; Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1566-1577.
- [BER-90b] Piers, W. E.; Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9406-9407.
- [BER-98] Bergemann, C.; Luft, G., *J. Mol. Cat. A.: Chem.* **1998**, 102, 41-45.
- [BEE-99] Beer, G.; Flosdorff, M.; Schulte, U.; Seintsch, R., *Kunststoffe* **1999**, 89, 34-40.
- [BOC-86] Bochmann, M.; Wilson, L. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1610-1611.
- [BOC-87] Bochmann, M.; Wilson, L. M.; Hursthouse, M. G.; Short, R. L., *Organometallics* **1987**, 6, 2556-2563.
- [BOC-90] Bochmann, M.; Jaggar, A. J.; Nicholls, J. C., *Angew. Chem.* **1990**, 102, 830-832.
- [BOC-92a] Bochmann, M.; Jaggar, A. J., *J. Organomet. Chem.* **1992**, 424, C5-C7.
- [BOC-92b] Bochmann, M.; Lancaster, S. J., *J. Organomet. Chem.* **1992**, 434, C1-C5.
- [BOC-93a] Bochmann, M., *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 1220-1228.
- [BOC-93b] Bochmann, M.; Lancaster, S. J., *Organometallics* **1993**, 12, 633-640.
- [BOC-94] Bochmann, M.; Lancaster, S. J., *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1715-1718.

- [BOC-95] Bochmann, M.; Lancaster, S. J., *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 55-59.
- [BOC-96] Bochmann, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255-270.
- [BOC-97] Bochmann, M.; Pindado, G. J.; Thornton-Pett, M., *Chem. Commun.* **1997**, 609-610.
- [BOC-98] Bochmann, M.; Sarsfield, M. J., *Organometallics* **1998**, 17, 5908-5912.
- [BOC-99] Carr, A. G.; Dawson, D. M.; Thornton-Pett, M.; Bochmann, M., *Organometallics* **1999**, 18, 2933-2935.
- [BOY-93] Boyd, R. H.; Phillips, P. J., in: *The science of polymer molecules*, Ed. R. H. Boyd, Cambridge Univ. Press **1993**, 18-59.
- [BRA-98] Braun, S.; Kalinowski, H. O.; Berger, S., *150 and More Basic NMR Experiments*, Wiley-VCH **1998**.
- [BRE-57] Breslow, D. S.; Newburg, N. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072-5073.
- [BRE-59] Breslow, D. S.; Newburg, N. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 81-86.
- [BRI-82] Wild, F. R. W. P.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H., *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233-247.
- [BRI-90] Krauledat, H.; Brintzinger, H. H., *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1459-1460.
- [BRI-95] Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B. Waymouth, R. M., *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255-1283.
- [BRI-96] Brintzinger, H. H.; Prosen, M.-H.; Beck, S.; Fink, G.; Herfert, N.; Goretzki, R., *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1996**, 111, 67-79.
- [BRI-98a] Brintzinger, H. H.; Beck, S., *Inorganica Chimica Acta* **1998**, 270, 376-381.
- [BRI-98b] Brintzinger, H. H.; Beck, S.; Suhm, J.; Mülhaupt, R., *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 235-239.
- [BRI-00] Brintzinger, H. H.; Lieber, S.; Prosenc, M. H., *Organometallics* **2000**, 19, 377-387.
- [BRO-83] Brookhart, M.; Green, M. L. H., *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395-408.

- [BUC-91] Grossman, R. B.; Doyle, R. A.; Buchwald, S. L., *Organometallics* **1991**, 10, 1501-1505.
- [BUJ-95] Bujadoux, K.; Adisson, E.; Olonde, X.; Gila, L., *Metallocenes '95* (Kongreß) **1995**, 377-402.
- [CHI-90] Chien, J. C. W.; Wang, B. P., *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **1990**, 28, 15-38.
- [CHI-91] Chien, J. C. W.; Sugimoto, R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1991**, 29, 459-470.
- [CHI-92] Chien, J. C. W.; Rausch, M. D.; Tsai, W.-M., *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1992**, 67, 33-34.
- [CHI-93a] Chien, J. C. W.; Song, W.; Rausch, M. D., *Makromolecules* **1993**, 26, 3229-3240.
- [CHI-93b] Chien, J. C. W.; Tsai, W. M., *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1993**, 66, 141-155.
- [CHI-93c] Chien, J. C. W.; Tsai, W. M.; Rausch, M. D., *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, 7, 71-74.
- [CHI-94a] Chien, J. C. W.; Tsai, W.-M., *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* **1994**, 32, 149-158.
- [CHI-94b] Chien, J. C. W.; Song, W.; Rausch, M. D., *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* **1994**, 32, 2387-2393.
- [CHI-95a] Chien, J. C. W.; Chen, Y.-X.; Rausch, M. D., *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487, 29-34.
- [CHI-95b] Chien, J. C. W.; Chen, Y.-X.; Rausch, M. D. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 2093-2108.
- [CHI-95c] Chien, J. C. W.; Chen, Y.-X.; Rausch, M. D., *Macromolecules* **1995**, 28, 5399-5404.
- [CHI-96] Chien, J. C. W.; Rausch, M. D.; Forster, P., *Organometallics* **1996**, 15, 4951-4953.
- [COS-60a] Cossee, P., *Tetrahedron Letters* **1960**, 17, 12-16.

- [COS-60b] Cossee, P., *Tetrahedron Letters* **1960**, 17, 17-21.
- [COS-64a] Cossee, P., *J. Catal.* **1964**, 3, 80-88.
- [COS-64b] Arlman, E.; Cossee, P., *J. Catal.* **1964**, 3, 99-104.
- [CRO-92] Cropp, R., *Dissertation TH-Darmstadt* **1992**.
- [EIS-93] Eisch, J. J.; Bombrick, S. I.; Zheng, G. X., *Organometallics* **1993**, 12, 3856-3863.
- [EWE-84] Ewen, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355-6367.
- [EWE-88] Ewen, J. A.; Razavi, A.; Jones, R. L.; Ferrara, J. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255-6256.
- [EWE-93] Ewen, J. A.; Elder, M. J., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 66, 179-190.
- [EWE-94] Ewen, J. A., *Proceeding of the International Symposium on Catalyst Design for Tailor Made Polyolefins* **1994**, Tokyo, 405-410.
- [FIN-81] Fink, G.; Zoller, W., *Makromol. Chem.* **1981**, 182, 3265-3278.
- [FIN-97] Fink, G.; Hahn, S., *Macromol. Rapid. Commun.* **1997**, 18, 117-124.
- [FIN-00] Fink, G.; Steinmetz, B.; Zechlin, J.; Przybyla, C.; Tesche, B., *Nachrichten aus der Chemie* **2000**, 48, 12-17.
- [FLO-86] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY **1986**.
- [GRE-78] Green, M. L. H., *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 27-35.
- [GRE-82] Dawoodi, Z.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1410-1411.
- [GRE-99] Doerr, L. H.; Green, M. L. H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4325-4329.
- [GRÜ-85] Grünig, H., *Dissertation TU-Darmstadt* **1985**.
- [GRU-96] Grubbs, R. H.; Coates, G. W., *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 85-93.

- [HAR-97] Dioumaev, V. K.; Harrod, J. F., *Organometallics* **1997**, 16, 1452-1464.
- [HAS-72] Haslam, J.; Willis, H. A.; Squirrell, D. C. M., in: *Identification and Analysis of Plastics* **1972**, 369.
- [HES-97] Hessen, B.; van der Heijden, H., *J. Organomet. Chem.* **1997**, 534, 237-239.
- [HOR-91a] Horton, A. D.; Frijns, J. H. G., *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1181-1183.
- [HOR-91b] Horton, A. D., *Organometallics* **1991**, 10, 3910-3918.
- [HOR-92] Horton, A. D., *Organometallics* **1992**, 11, 3271-3275.
- [JAN-96] Janiak, C.; Lang, D. C. H.; Versteeg, U.; Lentz, D.; Budzelaar, P. H. M., *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1517-1529.
- [JOR-86a] Jordan, R. F.; Bajgur, R. W.; Scott, B., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410-7411.
- [JOR-86b] Jordan, R. F.; Dasher, W. E.; Echols, S. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1718-1719.
- [JOR-89] Jordan, R. F.; LaPointe, R. E.; Bradley, P. K.; Baenzinger, N., *Organometallics* **1989**, 8, 2892-2903.
- [JOR-90] Jordan, R. F.; Bradley, P. K.; Baenzinger, N. C.; LaPointe, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1289-1291.
- [JOR-91] Jordan, R. F., *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325-387.
- [JOR-93] Alelyunas, Y. W.; Guo, Z.; LaPointe, R. E., Jordan, R. F., *Organometallics* **1993**, 12, 544-553.
- [JOR-94] Guo, Z.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F., *Organometallics* **1994**, 13, 1424-1432.
- [KÄM-81] Kämpf, R., *Dissertation TH-Darmstadt* **1981**.
- [KAM-75a] Kaminsky, W., *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 3, 424-437.
- [KAM-75b] Kaminsky, W., *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 3, 438-448.
- [KAM-76] Andersen, A. A.; Cordes, H. G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H. J., *Angew. Chem.* **1976**, 88, 689-690.

- [KAM-80] Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R., *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396-402.
- [KAM-85] Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. R. W. P., *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507-508.
- [KAM-86] Kaminsky, W.; Külper, K.; Nieboda, S., *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **1986**, 3, 377.
- [KAM-96] Kaminsky, W., *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3907-3945.
- [LOO-66] Van Looy, H. M.; Rodriguez, L. A. M., *J. Polym. Sci, Part A1* **1966**, 4, 1971-1992.
- [LUF-98] Luft, G.; Götz, Ch.; Rau, A.; Schmitz, S., *Chem. Ing. Tech.* **1998**, 70, 1424-1427.
- [LUF-99a] Luft, G., *Skript zur Vorlesung „Hochdrucktechnik, Chemie unter hohen Drücken“* **1999**, TU-Darmstadt.
- [LUF-99b] Luft, G., *EFCE Socrates Intensive Course on High Pressure* **1999**, Abano Terme.
- [LUF-99c] Rau, A.; Luft, G.; Schmitz, S.; Götz, Ch.; Dyroff, A.; Wieczorek, T.; Gonioukh, A.; Klimesch, R., *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Edit. W. Kaminsky, Springer-Verlag, Berlin **1999**, 651-657.
- [LUF-99d] Rau, A.; Luft, G.; Schmitz, S.; Götz, Ch., *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6271, High Pressure Chemical Engineering*, Karlsruhe **1999**, 45-48.
- [LUF-99e] Luft, G.; Dyroff, A.; Rau, A.; Schmitz, S.; Wieczorek, T.; Gonioukh, A.; Klimesch, R., *Europ. Pat. 00101931.4-2109 für die BASF AG* **1999**.
- [LUX-98] Lux, M.; Müller, W. F., *Kunststoffe* **1998**, 88, 1130-1134.
- [MAR-87] Lin, Z.; Le Marechal, J. F.; Sabat, M.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4127-4129.
- [MAR-91] Marks, T. J.; Yang, X.; Stern, C. L., *Organometallics* **1991**, 10, 840-842.
- [MAR-92] Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J., *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1406-1408.

- [MAR-94] Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015-10031.
- [MIS-96] Fris, A.; Mise, T.; Matsumoto, A.; Ohmori, H.; Wakatsuki, Y., *Chem. Commun.* **1996**, 783-784.
- [MÜL-93] Mülhaupt, R., *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 1341-1351.
- [MÜL-95] Mülhaupt, R.; Rieger, B., *Chimia* **1995**, *49*, 486-491.
- [MÜL-96a] Mülhaupt, R., *GAK* **1996**, *40*, 394-403.
- [MÜL-96b] Mülhaupt, R.; Rieger, B., *Chimia* **1996**, *50*, 10-19.
- [MÜL-99a] Müller, W.; Jagdmann, S., *Kunststoffe* **1999**, *89*, 26-32.
- [MÜL-99b] Müller, W. F., *Polyethylene '99* **1999**, Session II/1.
- [NAG-97] Naga, N.; Mizunuma, K., *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 581-589
- [NAG-98] Naga, N.; Mizunuma, K., *Polymer* **1998**, *39*, 5059-5067.
- [NAG-99] Naga, N.; Shiono, T.; Ikeda, T., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *150*, 155-162.
- [NAT-55] Natta, G., *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, 143-154.
- [NAT-57] Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975-2976.
- [OLI-67] Henrici-Olivé, G.; Olivé, S., *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 764-773.
- [OLI-69] Henrici-Olivé, G.; Olivé, S., *Makromol. Chem.* **1969**, *121*, 70-74.
- [PEL-95] Pellecchia, C.; Pappalardo, D.; van Beek, J. A. M., *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 335-344.
- [POL-00] Poliakoff, M., aus: *Sokrates, Intensive programm of high pressure technology in the process and chemical industry*, Valladolid, Spanien, Juli **2000**.
- [RES-90] Resconi, L.; Bossi, S., *Macromolecules* **1990**, *23*, 4489-4491.
- [RES-91] Resconi, L.; Giannini, U.; Albizzati, E.; Piemontesi, F., *ACS, Div. Polym. Chem., Polym. Prep.* **1991**, *32 (1)*, 463-466.

- [RIE-94] Rieger, B.; Janiak, C., *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, 215, 35-46.
- [RIE-95] Mühlhaupt, R.; Rieger, B., *Chimia* **1995**, 49, 486-491.
- [ROO-78] Ivin, K. J.; Rooney, J. J.; Stewart, C. D., *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1978**, 604-606.
- [ROO-83] Laverty, T. D.; Rooney, J. J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, 79, 869-878.
- [SCH-99] Schmitz, S., *Dissertation TU-Darmstadt* **1999**.
- [SEP-98] Malmberg, A.; Kokko, E.; Lehmus, P.; Löfgren, B. Seppälä, J. V., *Macromolecules* **1998**, 31, 8448-8454.
- [SEP-99] Pietikäinen, P.; Malmberg, A.; Löfgren, B.; Seppälä, J. V., in W. Kaminsky (Ed.) „*Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*“, Springer-Verlag, **1999**, 502-508.
- [SIM-00] Simon, C. J., *aus: Wirtschaftsdaten und Graphiken zu Kunststoffen*, April **2000**, www.vke.de.
- [SIN-95] Sinn, H., *Macromol. Symp.* **1995**, 97, 27-52.
- [SPA-89] Spaleck, W.; Hermann, W. A.; Rohrmann, J.; Herdtweck, E.; Winter A., *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1536-1538.
- [SPA-90] Spaleck, W.; Antberg, M.; Dolle, V.; Klein, R.; Rohrmann, J., Winter, A., *New J. Chem.* **1990**, 14, 499-503.
- [SPA-92] Spaleck, W.; Antberg, M.; Hermann, W. A.; Rohrmann, J.; Bachmann, B.; Kiprof, P.; Behm, J.; Winter, A., *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1373-1376.
- [SUZ-00a] Suzuki, N; Masubuchi, Y.; Yamaguchi, Y.; Kase, T.; Miyamoto, T. K.; Horiuchi, A.; Mise, T., *Macromolecules* **2000**, 33, 754-759.
- [SUZ-00b] Suzuki, N; Yamaguchi, Y.; Fries, A.; Mise, T., *Macromolecules* **2000**, 33, 4602-4606.
- [TAU-88] Taube, R.; Krukowka, L., *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, C9-C11.
- [TEU-90] Eshuis, J. J. W.; Tan, Y. Y.; Teuben, J. H., *J. Mol. Cat.* **1999**, 62, 277-287.

- [TEU-92] Eshuis, J. J. W.; Tan, Y. Y.; Meetsma, A.; Teuben, J. H., *Organometallics* **1992**, 11, 362-369.
- [TSU-89] Tsutsui, T.; Mizuno, A.; Kashiwa, N., *Polymer* **1989**, 30, 428-431.
- [TRA-98] Trautz, V., *Kunststoffe* **1998**, 88, 1648-1676.
- [TUR-88a] Turner, H. W.; Hlatky, G. G., *Europ. Pat. 0277003 für Exxon* **1988**.
- [TUR-88b] Turner, H. W.; Hlatky, G. G., *Europ. Pat. 0277004 für Exxon* **1988**.
- [TUR-89] Hlatky, G. G.; Turner, H. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2728-2729.
- [TUR-93] Turner, H. W.; Hlatky, G. G.; Eckman, R. R., *US Pat. Nr. 5,198,401 für Exxon* **1993**.
- [ULL-98] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, sixth edition, **1998**, electronic release.
- [WAI-72] Wailes, P. C.; Weigold, H.; Bell, A. P., *J. Organomet. Chem.* **1972**, 43, C29-C31.
- [WAY-92] Mogstad, A.-L.; Waymouth, R. M., *Macromolecules* **1992**, 25, 2282-2284.
- [WER-81] Werner, H., *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, 19, 155-182.
- [WIE-96] Wieczorek, T., *Diplomarbeit TH-Darmstadt* **1996**.
- [WIE-00] Wieczorek, T., *Dissertation TU-Darmstadt* **2000**.
- [WILL-53] Wilkinson, G.; Pauson, P. L.; Birmingham, J. M.; Cotton, F. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1011-1012.
- [YAN-99a] Yano, A.; Sone, M.; Yamada, S.; Hasegawa, S.; Akimoto, A., *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 917-923.
- [YAN-99b] Yano, A.; Sone, M.; Yamada, S.; Hasegawa, S.; Akimoto, A., *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 924-932.
- [YAN-99c] Yano, A.; Sone, M.; Yamada, S.; Hasegawa, S.; Akimoto, A., *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 933-941.
- [YAN-99d] Yano, A.; Yamada, S.; Hasegawa, S.; Akimoto, A., *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1999**, 148, 77-86.

- [YAN-00] Yano, A.; Sone, M.; Yamada, S.; Hasegawa, S.; Sato, M.; Akimoto, A., *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2000**, *156*, 133-141.
- [YST-91] Ystenes, M., *J. Catal.* **1991**, *129*, 383-401.
- [YST-93] Ystenes, M., *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 71-82.
- [ZAW-89] Zaworotko, M. J.; Gaudet, M. V.; Cameron, T. S.; Linden, A., *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 267-273.
- [ZIE-53] Ziegler, K.; Breil, H.; Holzkamp, E.; Martin, H., *DP Nr.* 973626 **1953**.
- [ZIE-55] Ziegler, K.; Breil, H.; Holzkamp, E.; Martin, H., *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541-547.
- [ZIE-94] Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T., *Organometallics* **1994**, *13*, 2252-2261.
- [ZIE-95] Lohrenz, J. C. W.; Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T., *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 91-104.
- [ZIE-97] Woo, T. K.; Margl, P. M.; Ziegler, T., *Organometallics* **1997**, *16*, 3454-3468.

Christian Götz

Darmstadt, den 07.11.00

Kaupstraße 5

64289 Darmstadt

Lebenslauf

Name, Vorname: Götz, Christian

Geburtsdatum: 06.10.1971

Geburtsort: Aschaffenburg

Familienstand: ledig

Schulbildung:

1978-1982 Grundschule, Aschaffenburg

1982-1991 Gymnasium, Friedrich-Dessauer, Aschaffenburg

Wehrdienst:

1991-1992 Aschaffenburg, Deutsches Rotes Kreuz

Studium:

1992-1997 Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt

1997 Diplomarbeit am Institut für Chemische Technologie

Thema der Diplomarbeit:

„Untersuchungen zum Einsatz von Metallocenen in der kontinuierlichen Hochdruckpolymerisation von Ethylen mit 1-Hexen“

Abschluß: Diplom

seit 1997 Promotion an der TU-Darmstadt bei Prof. Dr.-Ing. G. Luft

Thema der Dissertation:

„Untersuchungen an ternären Katalysatorsystemen auf Metallocenbasis“

sei 1998 Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Chemische Technologie der TU-Darmstadt

Betreuung des Grundpraktikums und der vorlesungsbegleitenden Übungen der Chemischen Technologie

Christian Götz

Darmstadt, den 07.11.00

Kaupstraße 5

64289 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Christian Götz